F 1162

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ȘI CERCETĂRI DE METALURGIE

ANUL 9, NR. 1, 1964

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

COMITETUL DE REDACȚIE

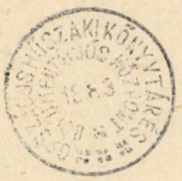
Acad. ȘT. NĂDĂȘAN — redactor responsabil; prof. I. HUBER PANU, membru corespondent al Academiei R.P.R. — redactor responsabil adjunct; membri: prof. C. AVRAM, membru corespondent al Academiei R.P.R.; prof. GH. VANCI; prof. ȘT. MANTEA; prof. O. BOLGIU; ing. C. PANDELESCU; ing. TR. SĂLĂGEANU; ing. E. IOVIȚIU; ing. TR. DUMITRESCU; ing. L. SOFRONI—secretar de redacție.

STUDII ȘI CERCETĂRI DE METALURGIE
apare de două ori pe an

CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE
Str. Foișorului nr. 41, București

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE



SUMAR

Tomul 9, nr. 1 1964

Pag.

METALURGIE FIZICĂ

DANTE COSMA, ŞTEFANIA BAICU şi HILDA HUBERT, Cercetări privind oţelurile refractare cu 12% crom 3

PREPARAREA MINEREURILOR ŞI MATERIALE AUXILIARE

I. HUBER PANU, Asupra unor ecuaţii privitoare la cinetica flotaţiei 17
SEVER TĂTARU, Afinitatea răşinilor schimbătoare de ioni faţă de ionii xantogenici 29
SEVER TĂTARU, Aspecte ale cineticii adsorbţiei xantogenaţilor de către ioniţi 43
M. GURAN, Studiul interacţiunii unor reactivi de flotaţie cu electrodul de cupru, folosind substanţe radioactive 51
E. COHN şi C. BRĂTESCU, Influenţa unor oxizi asupra amestecurilor de formare şi de miezuri efectuate cu bentonite indigene 59

ÎNCERCĂRI DE MATERIALE METALICE

E. BECKER şi H. D. TIETZ, Asupra stadiului dezvoltării metodelor de vizualizare ultrasonică 69
RECENZII 87
PUBLICAŢII PRIMITE PRIN SCHIMB DIN STRĂINĂTATE 97
INDEX ALFABETIC, tomul VIII, 1963 99

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

CERCETĂRI PRIVIND OȚELURILE REFRACTARE CU 12% CROM

DE

DANTE COSMA, ȘTEFANIA BAICU și HILDA HUBERT

Progresele realizate în ultimii ani privind construcțiile de cazane staționare și turbine, care lucrează în condiții de presiune și temperatură ridicată, au pus industriei metalurgice probleme noi, legate de crearea unor oțeluri rezistente la temperaturi mari. Acestor cerințe le corespund oțelurile austenitice care, însă, prezintă dezavantajul că sînt scumpe, ca urmare a faptului că necesită elemente de aliere deficitare și greu de procurat. Din acest motiv, s-a pus problema obținerii unei noi clase de oțeluri economice — neaustenitice — fără nichel sau cu conținuturi reduse de nichel care, însă, să le asigure proprietăți mecanice bune la temperaturi ridicate, în domeniul unor temperaturi de aproximativ 600°C.

Pe această linie se înscriu și cercetările noastre, care au avut drept scop găsirea unor oțeluri ieftine și ușor de realizat, și anume oțelurile cu 12% Cr, aliate cu N, Ni, Mo, V și Nb sau W, în vederea îmbunătățirii caracteristicilor mecanice la temperaturi ridicate.

În ceea ce privește influența niobiului și wolframului asupra proprietăților de durată la temperaturi ridicate, din literatura de specialitate rezultă unele divergențe. Astfel K. J. Irvine și alții [1], precum și K. C. Mills și alții [2], ajung la concluzia că circa 0,30% Nb conferă oțelurilor cu 12% Cr cele mai bune caracteristici mecanice de durată. Spre deosebire de aceștia, G. P. Fedorțov și alții [3], susțin că în comparație cu niobiul wolframul asigură rezultate mai bune, și anume oțelurile aliate cu circa 4% W au proprietăți de rezistență la cald superioare oțelurilor aliate cu circa 0,30% Nb.

Autorii lucrării de față au constatat că oțelurile cu 12% Cr aliate cu 0,30% Nb au o comportare mult mai bună în ceea ce privește rezistența de durată efectuată la o sarcină de 33 kgf/mm² și la 600° C, decît oțelurile cu 12% Cr aliate cu wolfram. Încercarea de fluaj la 600° C pe o perioadă de 10 000 ore și la o solicitare de 3.2 kgf/mm² a dus în cazul oțelului cu

niobiu, la o deformare permanentă de 0,08%; în ceea ce priveşte comportarea oţelurilor cu wolfram, încercarea de fluaj fiind în curs nu se pot face încă precizări.

Întrucît în literatura de specialitate nu s-au găsit date privind alierea cu azot a acestor oţeluri, s-a acordat o atenţie deosebită acestui aspect, urmărindu-se mai ales efectul cumulat al azotului cu al nichelului, asupra punctelor critice, microstructurii şi caracteristicilor mecanice. S-a studiat, de asemenea, şi influenţa V, Mo şi Ni asupra aceloraşi caracteristici.

Oţelurile care au constituit obiectul cercetărilor s-au elaborat într-un cuptor de inducţie de 50 kg cu înaltă frecvenţă, obţinîndu-se lingouri invers conice de 30 kg care s-au forjat în bare de Ø 25 mm, iar acestea s-au tratat termic (călire-revenire), în vederea obţinerii materialului final.

Compoziţia chimică a oţelurilor este dată în tabela 1.

CERCETĂRI EXPERIMENTALE

În diagrama de echilibru a sistemului Fe-Cr-C [4] oţelurile cu 12% Cr sînt situate pe linia de separaţie a domeniului austenitic de austenito-feritic. Din diagramă rezultă că domeniul de stabilitate al austenitei scade cu creşterea conţinutului de crom şi creşterea temperaturii, astfel că la conţinuturi peste 13—14% Cr şi la temperaturi de punere în soluţie de 1 100—1 200° C este greu a asigura un oţel cu o structură monofazică.

Ferita existentă în structură la temperatura de punere în soluţie rămîne în aceasta şi după răcire, făcînd-o neomogenă, fapt care poate determina scăderea caracteristicilor mecanice de rezistenţă. E. E. Levin şi E. N. Masaleva [5] apreciază că prezenţa feritei delta are influenţă negativă numai cînd depăşeşte o proporţie de 17%.

INFLUENŢA ELEMENTELOR DE ALIERE ASUPRA PUNCTELOR CRITICE

Oţelurile cu 12% Cr complex aliate, la care se urmăreşte stabilitate înaltă la revenire şi proprietăţi mecanice bune, se revin la temperaturi cuprinse în domeniul 650—700 °C [1], [5].

Efectul elementelor de aliere asupra punctelor critice de transformare s-a urmărit în comparaţie cu cele ale unui oţel aliat numai cu 12% Cr (oţel 1, tabela 1). Rezultatele obţinute sînt prezentate în tabela 2.

Din analiza datelor rezultă că nichelul are o influenţă evidentă, de coborîre a punctului Ac_1 (oţelurile 2—4). Astfel, pentru o creştere treptată a conţinutului de nichel de la 0 la 3% s-a înregistrat o scădere a punctului Ac_1 de la 830 la 650° C. Ca o primă observaţie asupra efectului nichelului, rezultă o limitare a conţinutului acestuia în oţelurile cu 12% Cr, la maximum 1,5%, cînd se asigură un interval de circa 100°C între temperatura punctului Ac_1 şi temperatura de lucru a piesei.

Tabela 1

Compozițiile chimice ale oțelurilor 12% Cr, elaborate la cuptorul cu inducție

Nr. crt.	Nr. șarjei	Elemente, %							
		C	Cr	Ni	Mo	V	Nb	N	W
1	216	0,16	11,20	—	—	—	—	—	—
2	220	0,18	11,59	0,97	—	—	—	—	—
3	221	0,19	11,50	1,91	—	—	—	—	—
4	222	0,18	11,30	2,64	—	—	—	—	—
5	223	0,17	11,35	—	0,51	—	—	—	—
6	224	0,17	9,65	—	—	0,35	—	—	—
7	225	0,17	11,45	—	—	—	0,33	—	—
8	227	0,12	12,08	0,64	0,44	0,30	0,29	0,045	—
9	228	0,13	12,01	0,61	0,37	0,28	0,31	0,067	—
10	237	0,16	11,90	0,68	0,62	0,34	0,29	0,047	—
11	238	0,16	11,96	0,68	0,62	0,27	0,28	0,054	—
12	245	0,19	11,87	0,74	0,60	0,29	0,35	0,073	—
13	272	0,26	11,56	0,74	0,65	0,33	0,25	0,067	—
14	273	0,27	11,55	0,73	0,60	0,31	0,30	0,068	—
15	229	0,13	12,04	0,10	0,47	0,30	0,31	—	—
16	232	0,18	12,30	0,43	0,54	0,26	0,33	—	—
17	239	0,16	11,86	1,60	0,60	0,30	0,30	—	—
18	240	0,16	11,60	2,15	0,60	0,30	0,28	—	—
19	241	0,15	11,66	2,59	0,60	0,29	0,21	—	—
20	242	0,15	11,55	3,09	0,61	0,28	0,29	—	—
21	250	0,19	12,67	0,10	0,61	0,30	0,26	0,066	—
22	247	0,19	12,35	1,04	0,59	0,29	0,25	0,060	—
23	248	0,19	12,54	1,64	0,61	0,24	0,28	0,059	—
24	249	0,21	13,49	2,35	0,59	0,31	0,35	0,067	—
25	274	0,18	11,47	0,75	0,60	0,29	0,47	0,056	—
26	275	0,17	11,57	0,64	0,69	0,28	0,69	0,042	—
27	276	0,18	11,51	0,74	0,59	0,25	0,91	0,048	—
28	279	0,16	11,47	0,69	0,87	0,32	0,28	0,065	—
29	280	0,20	11,80	0,71	0,55	0,50	0,34	0,069	—
30	281	0,17	11,75	0,74	0,55	0,74	0,31	0,058	—
31	282	0,15	11,98	0,73	0,86	0,72	0,88	0,060	—
32	284	0,21	11,38	0,70	0,64	0,48	0,53	0,052	—
33	287	0,13	10,98	—	—	—	—	0,060	4,95
34	288	0,20	11,14	0,95	0,67	0,31	—	—	1,24
35	289	0,15	11,15	1,81	0,43	0,17	—	0,060	2,27

Obs: conținutul celorlalte elemente a fost cuprins între limitele: Si = 0,20 – 0,60%; Mn = 0,30 – 0,60%; P $\leqslant$ 0,035%; S $\leqslant$ 0,007%; Cu = 0,10 – 0,16%.

În ceea ce privește influența elementelor Mo, V, Nb s-a constatat că acestea ridică temperatura punctului Ac_1, în raport cu valoarea pe care o are în cazul oțelului aliat numai cu crom. Astfel, în prezența a 0,5% Mo, 0,35% V sau 0,33% Nb (oțelurile 5—7) punctul Ac_1 crește

cu ~ 40 °C. Cele constatate sînt ilustrate şi de datele din literatură [3], unde se apreciază că 1% Ni coboară punctul Ac_1 cu 30 °C, iar cîte 1% Mo şi 1% V îl ridică cu 25, respectiv 50 °C.

Tabela 2

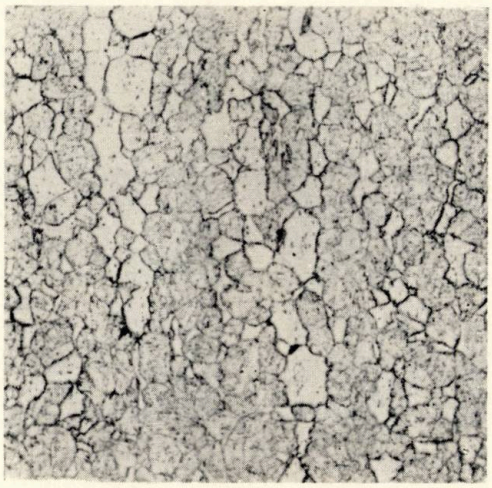
Influenţa elementelor de aliere asupra punctelor critice de transformare la oţelurile cu 12% Cr

Nr. din tab. 1	Nr. şarjei	Clasa oţel	Puncte critice °C				
			Ac_1	Ac_3	Ar_3	Ar_1	M_s
1	216	oţel 12% Cr	834	889	792	746	—
2	220	idem + 1% Ni	740	800	—	—	370
3	221	idem + 2% Ni	690	800	—	—	284
4	222	idem + 3% Ni	650	760	—	—	320
5	223	idem + 0,50% Mo	870	916	810	735	—
6	224	idem + 0,35% V	874	932	805	730	—
7	225	idem + 0,33% Nb	870	932	854	770	—
15	229	idem + Mo-V-Nb (fără Ni şi N)	926	—	874	820	—
17	239	idem + Mo-V-Nb (cu 1,60% Ni fără N)	735	813	—	—	360
18	240	idem + Mo-V-Nb (cu 2% Ni fără N)	680	800	—	—	288
20	242	idem + Mo-V-Nb (cu 3% Ni fără N)	620	770	—	—	320
21	250	idem + Mo-V-Nb (fără Ni cu 0,060% N)	790	830	710	580	—
22	247	idem + Mo-V-Nb (cu 1% Ni şi 0,060 %N)	764	860	—	—	345
23	248	idem + Mo-V-Nb (cu 1,60% Ni şi 0,060 %N)	785	847	730	620	400
24	249	idem + Mo-V-Nb (cu 2,5% Ni şi 0,060% N)	800	864	—	—	335

În cazul oţelurilor analizate, temperatura punctului M_s în general nu a coborît sub 300 °C, astfel că nu a existat pericolul unei transformări incomplete la răcire. La oţelurile cu 12% Cr complex aliate, creşterea conţinutului de nichel de la 0—3% pentru o compoziţie de bază constantă (oţelurile 15, 17, 18 şi 20) determină coborîrea punctului Ac_1 de la circa 920 la 620 °C.

Prin urmare, şi aceste determinări au arătat din nou necesitatea limitării conţinutului de nichel la maximum 1,5%.

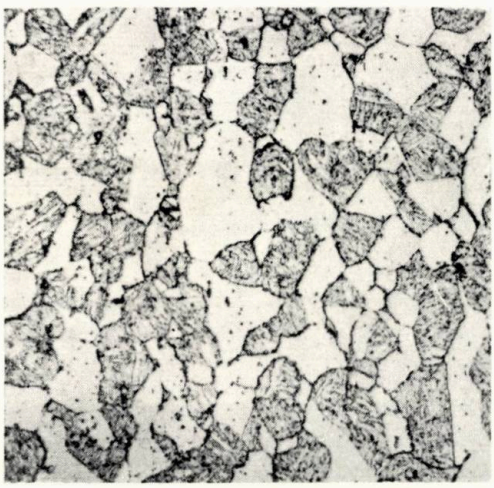
În ceea ce priveşte efectul azotului, s-a observat că în cazul aceleiaşi compoziţii de bază, adică un oţel cu 12% Cr aliat cu Mo, V şi Nb, la care se adaugă circa 0,060% N, influenţa nichelului asupra punctelor critice este diminuată; astfel, în prezenţa azotului, pentru conţinuturi de nichel cuprinse în intervalul 0—2,5%, temperatura punctului Ac_1 rămîne aproape neschimbată, şi anume la circa 780 °C (oţelurile 21—24, tabela 2).



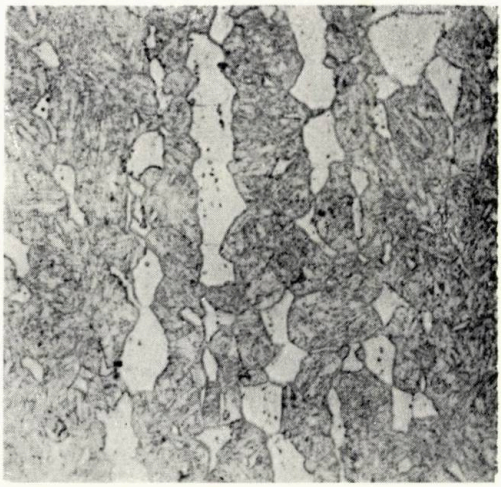
a

b

Fig. 1. — Microstructura oțelurilor 12 Cr-Ni-N-Mo-V-Nb cu : *a* — 0,13 % C (oțel 9) ; *b* — 0,19% C (oțel 12).
Atac electrolitic în acid oxalic 10 % (300 : 1).

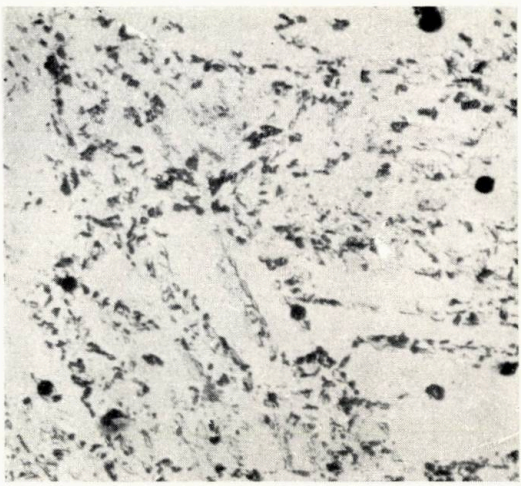


a



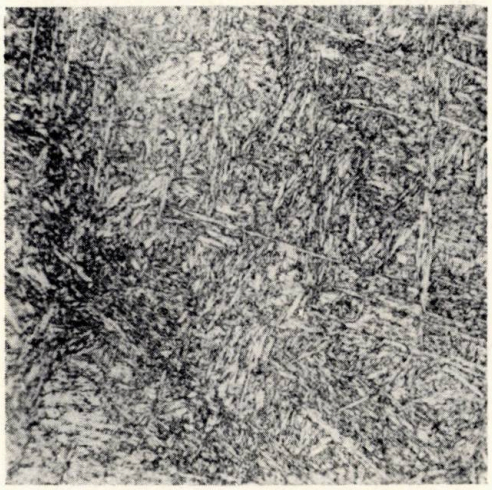
b

c

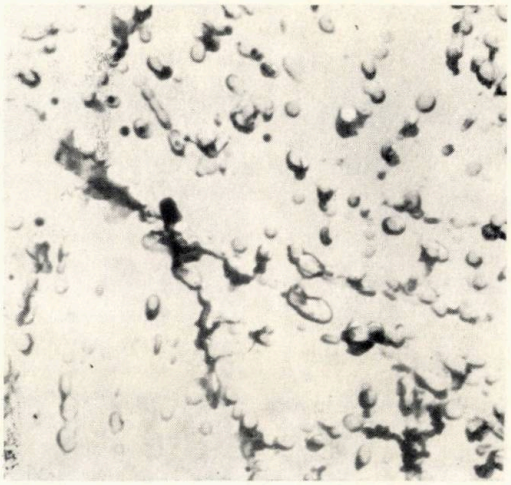


d

Fig. 2. — Microstructura oţelurilor 12 Cr-Ni-Mo-V-Nb (fără azot) cu conţinuturi variabile de nichel : *a* — fără nichel (oţel 15) — 40 % ferită liberă ; *b* — cu 0,45 % Ni (oţel 16) — 15 % ferită liberă ; *c* — cu 1,60 % Ni (oţel 17) — urme de ferită.
Atac electrolitic în acid oxalic 10 % (300 : 1) ; *d* — idem ca la *c*, (micrografie electronică după replică de extracţie cu carbon (10 000 : 1).



a



b

Fig. 3. — Microstructura oţelurilor 12 Cr-Ni-N-Mo-V-Nb cu 0,060% N şi 1,64% Ni (oţel 23) : *a* — atac electrolitic în acid oxalic 10%; 300 : 1 ; *b* — micrografie electronică după replică de extracţie cu carbon (10.000 : 1).

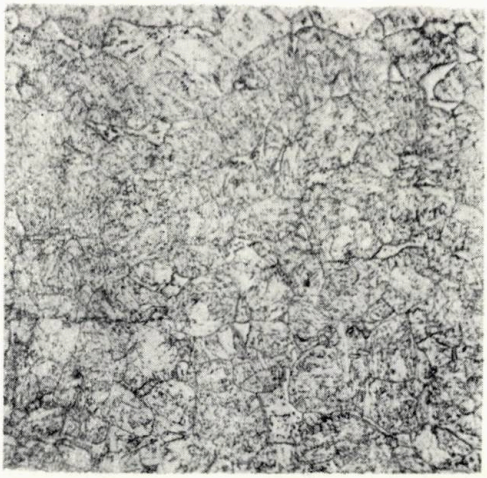
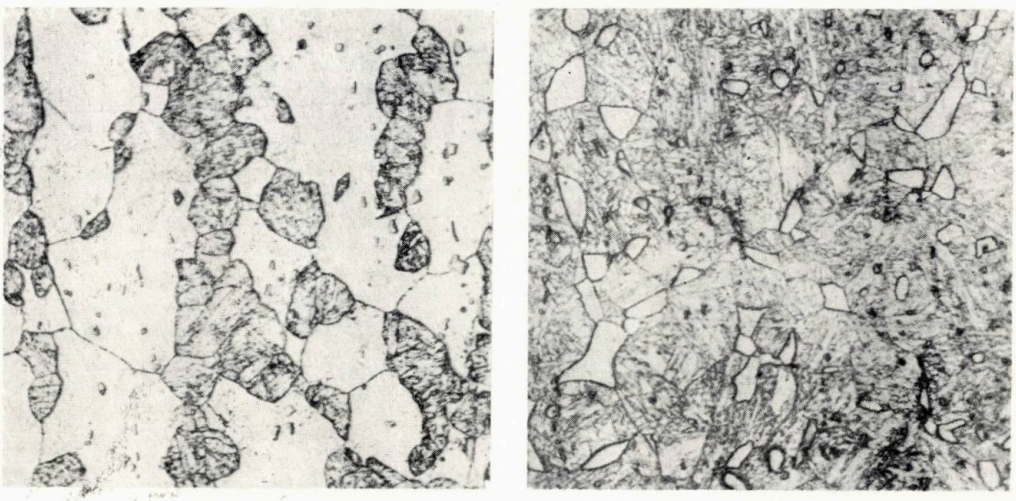


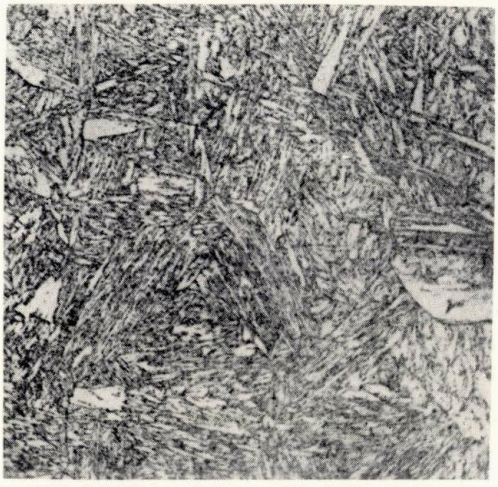
Fig. 4. — Microstructura oțelurilor 12 Cr-Ni-N-Mo-V-Nb cu 0,75 % V (oțel 30) : Sorbită și ferită cu compuși.
Atac electrolitic în acid oxalic 10 % (300 : 1).



a *b*

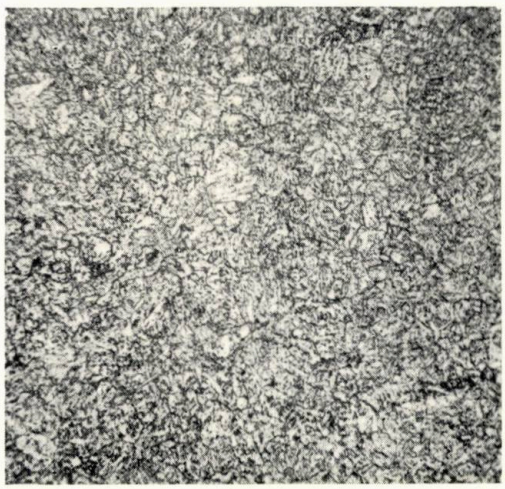
Fig. 5. — Microstructura oțelurilor 12 Cr-Ni-N-Mo-V-Nb cu conținut mărit de elemente de aliere : *a* — 0,90 % Mo — 0,72 % V — 0,88 % Nb (oțel 31) ; *b* — 0,65 % Mo — 0,48 % V — 0,53 % Nb (oțel 32).
Atac electrolitic în acid oxalic 10 % (300 : 1).

a

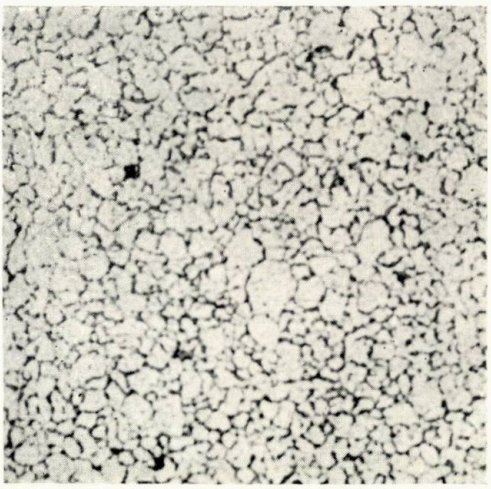


b

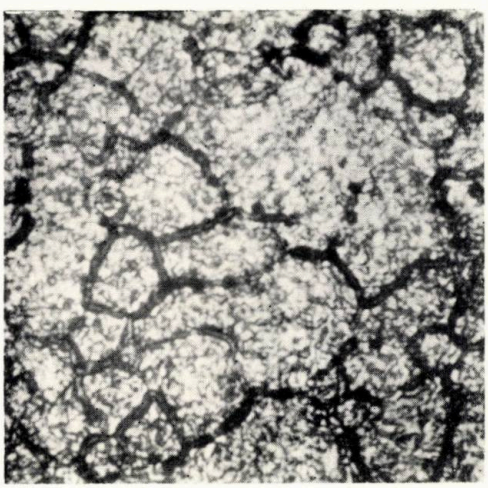
Fig. 6. — Microstructura oțelurilor 12 Cr-Ni-N-Mo-V-Nb cu conținut diferit de wolfram ; *a* — 4,95 % W — 0,060 % N (oțel 33) ; *b* — 2,27 % W — 1,81 % Ni — 0,060 % N (oțel 35). Atac electrolitic în acid oxalic 10 % (300 : 1).



a



b



c

d

Fig. 7. — Microstructura oțelului 12 % Cr la temperatură înaltă : *a* — în stare recoaptă; *b* — la 950°C; *c* — la 1150°C; *d* — la 1350°C (300 : 1).

INFLUENȚA CARBONULUI ȘI A ELEMENTELOR DE ALIERE ASUPRA MICROSTRUCTURII

Studiul microstructural s-a efectuat pe probe tratate termic în următoarele condiții : punere în soluție la 1 150 °C, urmată de răcire în aer și revenire pentru precipitare la 670 °C cu răcire în aer.

Prin tratamentul termic s-a urmărit realizarea unei microstructuri omogene cu aspect sorbitic, fără separații de ferită.

Influența elementelor de aliere asupra microstructurii s-a urmărit pe oțeluri grupate în funcție de elementul al cărui efect s-a cercetat (tabela 1) :

A. *Influența conținutului de carbon asupra microstructurii oțelurilor 12 Cr-Ni-N-Mo-V-Nb* (oțelurile 8—14). S-a constatat că oțelurile cu un conținut de carbon pînă la 0,13% prezintă în microstructură ferită liberă (fig. 1 *a*), iar cele cu un conținut de 0,16—0,27% C au structură omogenă (fig. 1 *b*).

B. *Influența conținutului de nichel asupra microstructurii oțelurilor 12 Cr-Mo-V-Nb, fără azot* (oțelurile 15—20). S-a observat că la creșterea conținutului de nichel pînă la 1,6% cantitatea de ferită liberă din structură scade de la 40% pînă la urme (fig. 2 *a*, *b*, *c*, *d*), iar între 2—3% Ni microstructura este complet omogenă, avînd aspect asemănător cu cea din micrografia din figura 1 *b*.

C. *Influența conținutului de nichel asupra oțelurilor 12 Cr-N-Mo-V-Nb, aliate cu circa 0,060% N* (oțelurile 21—24). Conținutul de circa 0,060% N, stabilit experimental, s-a considerat ca optim deoarece fără a provoca formarea de sufluri în lingou, a asigurat microstructură și proprietăți corespunzătoare. Toate oțelurile aliate cu 0—2,35% Ni în prezența a circa 0,060% N au prezentat microstructură omogenă cu aspect sorbitic ușor orientat (fig. 3 *a*, *b*).

Din micrografiile electronice din figurile 2 *d* și 3 *b* se observă un aspect diferențiat al compușilor în prezența azotului; aceștia apar mai globulizați și dispersați, structura fiind mai omogenă, fapt care se reflectă și asupra rezistenței de durată mai bună în cazul acestor oțeluri.

D. *Influența niobiului în limitele 0,3—1% asupra oțelurilor 12 Cr-Ni-N-Mo-V* (oțelurile 25—27). Oțelurile cu un conținut de niobiu pînă la 0,5% prezintă o structură sorbitică fină, iar cele cu un conținut peste această limită structură neomogenă, cu separații de ferită liberă.

E. *Influența conținutului de molibden în limitele 0,6—0,9% asupra oțelurilor 12 Cr-Ni-N-V-Nb* (oțelurile 10 și 28). Atît pentru un conținut de circa 0,60% Mo, cît și pentru circa 0,90% Mo, microstructura rămîne cu aspect sorbitic.

F. *Influența vanadiului în limitele 0,3—0,75 asupra oțelurilor 12 Cr-Ni-N-Mo-Nb* (oțelurile 12, 29 și 30). Pînă la 0,50% V microstructura rămîne cu aspect sorbitic, iar peste această limită apar separații de ferită cu compuși numeroși (fig. 4).

G. *Oțelul 12 Cr-Ni-N-Mo-V-Nb cu conținut mărit de elemente de aliere* (oțelurile 31 și 32). La oțelul cu 0,70% V, 0,90% Mo și 0,90% Nb

s-a constatat un procent mare de ferită liberă cu numeroşi compuşi (fig. 5 *a*); la oţelul cu 0,48% V, 0,65% Mo şi 0,53% Nb cantitatea de ferită este mai redusă (fig. 5 *b*).

H. *Influenţa wolframului în limitele 1—5% asupra oţelurilor 12 Cr-Mo-V* (oţelurile 33—35). În microstructura oţelului cu 4,95% W şi 0,060% N (fără nichel) se observă 40% ferită liberă cu precipitaţii importante de compuşi (fig. 6 *a*); microstructura oţelurilor cu 1,24% W şi 2,27% W constă din sorbită uşor orientată cu insule izolate de ferită (fig. 6 *b*).

Din cercetarea influenţei elementelor de aliere asupra microstructurii oţelurilor cu 12% Cr a rezultat că în vederea obţinerii unei microstructuri omogene, cu aspect sorbitic, conţinuturile optime ale elementelor de aliere trebuie să fie cuprinse între următoarele limite:

— în cazul alegerii unei compoziţii chimice numai cu nichel, este suficient un conţinut de 1,6% Ni care coboară punctul Ac_1 în limitele admise;

— în cazul compensării efectului gamagen al nichelului prin aliere cu 0,060% N, conţinutul optim de nichel este de aproximativ 1%; deci în cazul oţelurilor studiate, azotul înlocuieşte nichelul în proporţie de 1:10, concluzie care este în concordanţă şi cu rezultatele altor cercetători;

— limitele pentru celelalte elemente sînt: 0,30—0,40% V; 0,50 — 0,70% Mo; ~ 0,30% Nb.

În concluzie, pe baza cercetărilor microstructurale se pot stabili următoarele două compoziţii de oţeluri refractare cu 12% Cr, care pot fi folosite la fabricaţia pieselor pentru turbine cu gaze:

1. C ≈ 0,17%, Cr ≈ 12%, Mo ≈ 0,60%, V ≈ 0,30%, Nb ≈ 0,30%, Ni ≈ 1,60%;

2. C ≈ 0,17%, Cr ≈ 12%, Mo ≈ 0,60%, V ≈ 0,30%, Nb ≈ 0,30%, Ni ≈ 1,0%, N ≃ 0,060%.

CERCETAREA MICROSTRUCTURII OŢELURILOR LA TEMPERATURI ÎNALTE

Pentru a cunoaşte modul de comportare al oţelului cu 12% Cr la temperaturi înalte, s-au cercetat cu ajutorul unui microscop de lucru la cald, modificările microstructurale care apar în intervalul 100—1 350 °C. Probele au provenit dintr-un oţel complex aliat (oţelul 14, tabela 1).

În figura 7 *a*, *b*, *c*, *d* este prezentată microstructura oţelului în stare recoaptă şi după încălzire şi menţinere timp de 30 minute la diferite temperaturi.

Aspecte reprezentative s-au observat abia la temperatura de 950 °C, cînd a apărut o reţea intensă de carburi. Acest aspect s-a păstrat pînă la 1 050 °C, cînd reţeaua de carburi s-a îngroşat, observîndu-se o creştere uşoară a granulaţiei şi un început de coalescenţă a carburilor din masa

de bază. La temperatura de 1 150 °C procesul de coalescență este foarte evident, producîndu-se concomitent și o creștere bruscă a granulației. La 1 250 °C rețeaua de carburi complexe începe să dispară, iar coalescența carburilor continuă să fie puternică, pentru ca la 1 300 °C prezența acestora să nu se mai observe. Peste 1 300 °C observarea microstructurii a fost dificilă din cauza vaporizării aproape instantanee a metalului; de aceea microstructura probei la 1 350 °C nu s-a putut observa decît după deconectarea cuptorului cînd s-a produs o răcire a probei.

INFLUENȚA ELEMENTELOR DE ALIERE ASUPRA PROPRIETĂȚILOR MECANICE

Aprecierea calității oțelurilor cu 12% Cr cercetate s-a făcut pe baza caracteristicilor mecanice clasice σ_c, σ_r, δ_5, ψ și K_{30}, determinate la temperatura de 20 și 600 °C; pentru cunoașterea orientativă a comportării acestor oțeluri la cald, s-a determinat și rezistența de durată. Această caracteristică reprezintă numărul de ore la care, pentru o anumită sarcină și temperatură (în cazul de față 33 kgf/mm² și 600 °C), se produce ruperea epruvetei. Influența elementelor de aliere asupra caracteristicilor mecanice ale oțelurilor cu 12% Cr se va urmări pe aceleași grupe de oțeluri pe care s-a studiat și influența lor asupra microstructurii.

A. *Influența conținutului de nichel la oțelurile 12 Cr-Mo-V-Nb, fără azot* se poate urmări în figura 8 și tabela 3.

Pînă la 1,6% Ni valorile caracteristicilor de rezistență — σ_c, σ_r — la 20 °C cresc sensibil cu creșterea conținutului de nichel. Astfel, rezistența la tracțiune crește de la 71 kgf/mm² pentru 0,56% Ni, la 108 kgf/mm² pentru 1,60% Ni; peste acest conținut proprietățile de rezistență marchează o ușoară scădere și rămîn apoi practic constante. Valorile caracteristicilor de plasticitate δ_5 și ψ la 20 °C scad cu creșterea caracteristicilor de rezistență și a conținutului de nichel pînă la aproximativ 1,6% Ni, iar apoi rămîn practic neschimbate. Se remarcă o scădere a valorilor alungirii cu aproximativ 40% în cazul creșterii conținutului de nichel pînă la 1,6%.

În ceea ce privește rezilienta K_{30}, aceasta crește cu conținutul de nichel, avînd pentru 1,6% Ni valoarea de 6 kgfm/cm².

La temperatura de 600 °C, oțelul cu 1,6% Ni prezintă caracteristicile optime de rezistență ($\sigma_r = 49$ kgf/mm²).

Pentru rezistența de durată, în cazul oțelurilor 12 Cr-Mo-V-Nb cu nichel, s-au înregistrat valori scăzute. Astfel, oțelurile cu 1,6% Ni s-au rupt după 21 h, iar cele cu un conținut mai ridicat (2—3% Ni) s-au rupt după 1—4 h.

B. *Influența conținutului de nichel și azot la oțelurile 12 Cr-Mo-V-Nb* este redată în figura 9 și tabela 4.

Se observă că prezența a 0,060% N îmbunătățește proprietățile de rezistență. Vîrful de rezistență în cazul oțelurilor cu nichel și azot este

situat la conţinuturi mai mici de nichel (1% Ni faţă de 1,6% Ni cît corespunde la oţelurile fără azot).

În ceea ce priveşte proprietăţile de plasticitate nu se constată o influenţă deosebită a prezenţei azotului, creşterea conţinutului de nichel

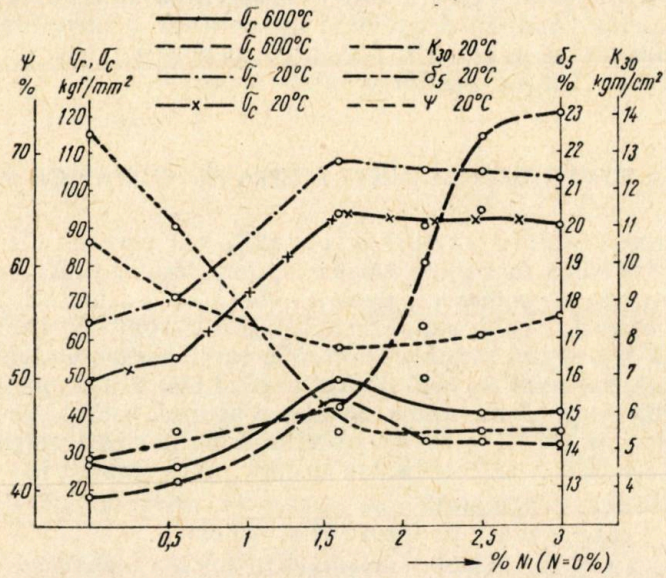


Fig. 8. — Influenţa conţinutului de nichel asupra caracteristicilor mecanice ale oţelului 12 Cr-Mo-V-Nb (fără azot).

Tabela 3

Influenţa conţinutului de nichel asupra caracteristicilor mecanice ale oţelurilor cu 12% Cr

Nr. din tab. 1	Nr. şarjei	% Ni	Microstructura	Caracteristici mecanice la ... °C										Rezistenţa de durată h
				σ_c kgf/mm²		σ_r kgf/mm²		δ_5 %		ψ %		K_{30} kgfm/cm²		
				20	600	20	600	20	600	20	600	20	600	
15	229	—	sorbită şi ferită 60%	49	18	64	27	22,5	38	62	81	4,75	14,1	<1
—	230	0,56	sorbită şi ferită 50%	54	22	71	25	20	40	57	83,5	5,45	18,4	<1
17	239	1,60	sorbită, ferită urme	94	43	108	49	14,5	22	52,5	72,5	6,1	15	21
18	240	2,15	sorbită fină	90	33	105	40	16	32	54,5	81	10,2	16,8	4
19	241	2,5	sorbită fină	94	33	105	41	14,5	28	54	81	13,5	15,7	~1
20	242	3,0	sorbită fină	89	32	103	40	15	26	57,5	80	14,0	16,3	1

conducînd la scăderea alungirii. În schimb, se remarcă o influenţă evidentă a azotului asupra tenacităţii. Astfel, în timp ce la oţelurile cu nichel se observă o creştere sensibilă a rezilienţii o dată cu creşterea conţinutului

de nichel (de la 5 kgfm/cm² la 14 kgfm/cm²), în prezența azotului limitele valorilor de tenacitate sînt mai restrînse și mai joase (4—5 kgfm/cm²).

Rezultă că la această grupă de oțeluri conținutul de 1% Ni pentru 0,060% N, asigură caracteristici mecanice optime la temperatura de

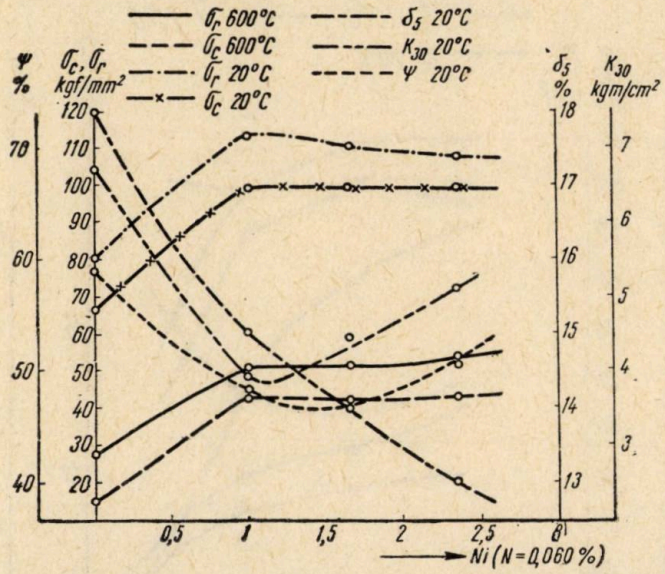


Fig. 9. — Influența conținutului de nichel asupra caracteristicilor mecanice ale oțelului 12 Cr-N-Mo-V-Nb (cu azot).

Tabela 4

Influența conținutului de nichel și azot*) asupra caracteristicilor mecanice ale oțelurilor cu 12% Cr

Nr. din tab. 1	Nr. șarjei	% Ni	Microstructura	Caracteristici mecanice la ... °C										Rezistența de durată h
				σ_c kgf/mm²		σ_r kgf/mm²		δ_5 %		ψ %		K_{30} kgfm/cm²		
				20	600	20	600	20	600	20	600	20	600	
21	250	—	sorbită fină	67	15	80	29	18	32	59	87	6,7	16,5	<1
22	247	1,04	sorbită fină	99	42	114	50	15	20	48	74	3,9	11,8	255
23	248	1,64	sorbită fină	99	41	110	51	14	22	47	75	4,4	12	270
24	249	2,35	sorbită fină	99	43	108	52	13	25	51	73	5,1	12,8	228

Obs : conținutul de azot de la toate șarjele a fost de circa 0,060%N.

20 °C ; și la 600 °C acest oțel are rezistență la rupere ridicată (50 kgf/mm²). De asemenea, se observă că, în timp ce la oțelurile cu nichel rezistența de durată a fost de maximum 21 h, la oțelurile cu azot a crescut la valori de ordinul 250 h (pentru 1% Ni și 0,060% N).

C. *Influenţa conţinutului de niobiu la oţelurile 12 Cr-Ni-N-Mo-V*, se poate observa în figura 10 şi tabela 5. Se constată că conţinutul optim

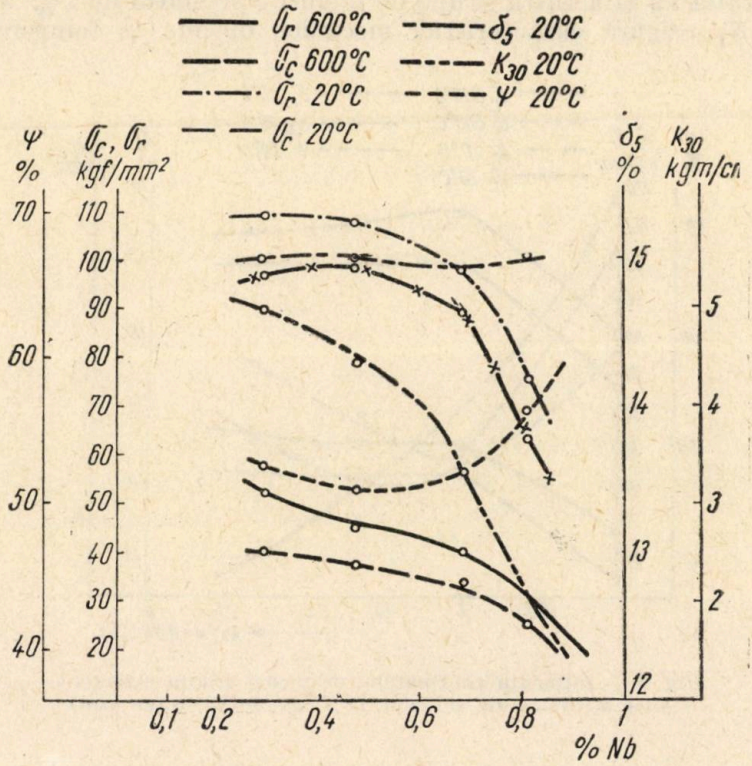


Fig. 10. — Influenţa conţinutului de niobiu asupra caracteristicilor mecanice ale oţelului 12 Cr-Ni-N-Mo-V.

Tabela 5

Influenţa conţinutului de niobiu asupra caracteristicilor mecanice ale oţelurilor cu 12% Cr

Nr. din tab. 1	Nr. şarjei	% Nb	Microstructura	Caracteristici mecanice la ...°C										Rezistenţa de durată h
				σ_c kgf/mm²		σ_r kgf/mm²		δ_5 %		ψ %		K_{30} kgfm/cm²		
				20	600	20	600	20	600	20	600	20	600	
10	237	0,29	sorbită fină	97	40	109	52	15	19,5	52,5	75	5	13,85	277
25	274	0,47	sorbită fină	99	37	107	45	15	21	51	74	4,4	12,4	190
26	275	0,69	sorbită fină, ferită 25% cu compuşi	89	34	98	43	13	23	52	72	4,1	11,9	45
27	276	0,91	sorbită fină, ferită 50% cu compuşi	63	25	75	30	15	28	56	77	2	17,4	21

de niobiu, care asigură caracteristici mecanice optime la 20 și 600 °C precum și rezistență de durată maximă, este de aproximativ 0,30%; la conținuturi mai mari de niobiu, proprietățile de rezistență încep să scadă datorită apariției în structură a feritei libere (oțelul 26 și 27).

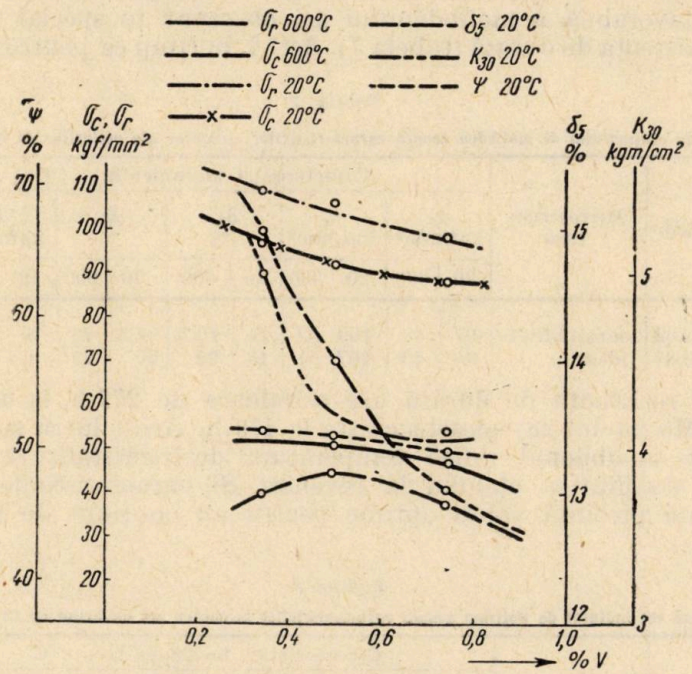


Fig. 11. — Influența conținutului de vanadiu asupra caracteristicilor mecanice ale oțelului 12 Cr-Ni-N-Mo-Nb.

Tabela 6

Influența conținutului de vanadiu asupra caracteristicilor mecanice ale oțelurilor cu 12% Cr

Nr. din tab. 1	Nr. șarjei	%V	Microstructura	Caracteristici mecanice la ...°C										Rezistența de durată h
				σ_c kgf/mm²		σ_r kgf/mm²		δ_5 %		ψ %		K_{30} kgfm/cm²		
				20	600	20	600	20	600	20	600	20	600	
10	237	0,34	sorbită fină	97	40	109	52	15	19,5	52,5	72	5	13,85	277
29	280	0,50	idem	92	45	106	52	14	23	51	70	4,1	13,1	262
30	281	0,74	sorbită fină, ferită 15% cu compuși	89	38	98	48	13	18	50	68	4,1	14,1	95

D. *Influența conținutului de vanadiu la oțelurile 12 Cr-Ni-N-Mo-Nb.* Din tabela 6 și diagrama din fig. 11 rezultă că la oțelurile cu 12% Cr un conținut de 0,3—0,5% V conferă proprietăți mecanice optime atît

la temperatura de 20 cît şi la 600 °C; rezistenţa de durată pentru acest conţinut de vanadiu prezintă, de asemenea, valori ridicate (oţelurile 10 şi 29). La conţinuturi mai mari de vanadiu, caracteristicile mecanice scad, datorită separării feritei libere în structură.

E. *Influenţa conţinutului de molibden la oţelurile 12 Cr-Ni-N-V-Nb.* Influenţa favorabilă a molibdenului s-a observat în special în ceea ce priveşte rezistenţa de durată (tabela 7). Astfel, în timp ce pentru 0,60% Mo

Tabela 7

Influenţa conţinutului de molibden asupra caracteristicilor mecanice ale oţelurilor cu 12% Cr

Nr. din tab. 1	Nr. şarjei	%Mo	Microstructura	Caracteristici mecanice la ...°C										Rezistenţa de durată h
				σ_c kgf/mm²		σ_r kgf/mm²		δ_5 %		ψ %		K_{30} kgfm/cm²		
				20	600	20	600	20	600	20	600	20	600	
10	237	0,62	sorbită fină	97	40	109	52	15	19,5	52,5	72	5	13,85	277
28	279	0,87	idem	94	43	107	51	13	22	50	72	4,4	14,3	470

(oţelul 10) rezistenţa de durată are o valoare de 277 h, la un conţinut de 0,90% Mo (oţelul 28) aceasta creşte la 470 h. Acest lucru se datoreşte faptului că molibdenul ridică temperatura de recristalizare, totodată mărind şi stabilitatea oţelului la revenire. Şi caracteristicile mecanice de rezistenţă prezintă valori optime pentru un conţinut de 0,90% Mo (tabela 7).

Tabela 8

Influenţa conţinutului de wolfram asupra caracteristicilor mecanice ale oţelurilor cu 12% Cr

Nr. din tab. 1	Nr. şarjei	% W	Microstructura	Caracteristici mecanice la ...°C										Rezistenţa de durată h
				σ_c kgf/mm²		σ_r kgf/mm²		δ_5 %		ψ %		K_{30} kgfm/cm²		
				20	600	20	600	20	600	20	600	20	600	
33	287	4,95	sorbită ferită 35% compuşi	67	32	93	39	12	29	36	87	3,5	16,7	3
34	288	1,24	sorbită ferită izolat	58	25	75	31	20	34	61	88	16,4	33,1	<1
35	289	2,27	idem	78	29	91	36	15	27	59	85	15,2	21,2	2

F. *Influenţa conţinutului de wolfram la oţelurile cu 12% Cr.* Literatura [3] indică posibilitatea înlocuirii niobiului din oţelurile refractare cu 12% Cr cu wolfram. Din încercările efectuate asupra a trei oţeluri cu conţinuturi diferite de wolfram (1,24%, 2,20% şi 5% W) (tabela 8) s-a constatat că oţelurile prezintă caracteristici mecanice de rezistenţă satisfăcătoare la 20 °C, iar la 600 °C acestea sînt inferioare oţelurilor cu niobiu; oţelul cu circa 5% W are caracteristici mecanice ceva mai bune, datorită durificării feritei prin precipitaţiile intense de compuşi (fig. 6 *a*). Rezistenţa de durată a oţelurilor cu wolfram este însă scăzută.

Din rezultatele obținute la încercările mecanice reiese că oțelurile cu structuri sorbitice omogene — fără separații de ferită liberă — prezintă valori ridicate pentru caracteristicile mecanice.

Valori optime ($\sigma_r = 107$ kgf/mm^2, $\sigma_c = 94$ kgf/mm^2, $\delta_5 = 13\%$, $K_{30} = 4{,}4$ kgfm/cm^2 și rezistență de durată de 470 h) s-au obținut în cazul oțelului aliat cu $\sim 1\%$ Ni și 0,060% N, 0,30% Nb, 0,30% V și 0,90% Mo.

CONCLUZII

Din cercetările efectuate privind influența C, N, Ni, Mo, V, Nb și W asupra punctelor critice de transformare (Ac_1 și M_s), microstructurii și caracteristicilor mecanice ale oțelurilor refractare cu 12% Cr utilizate la fabricarea pieselor pentru turbine cu gaze (palete și discuri), care lucrează în intervalul de temperatură de 550—600 °C, au rezultat următoarele concluzii :

1. Oțelurile cu 12% Cr, fiind situate în diagrama de echilibru Fe-Cr-C pe o linie de separație a domeniului austenitic de austenito-feritic, prezintă o instabilitate structurală, cu tendința de a forma structuri neomogene.

2. Oțelurile cu 12% Cr se aliază în scopul creșterii stabilității la revenire cu elemente generatoare de carburi de tip V, Mo, Nb, W ; pentru a compensa efectul feritizant al acestora a fost necesară corectarea compoziției chimice cu elemente gamagene ca Ni și N.

3. Întrucît Ni coboară sensibil punctul Ac_1 (care determină alegerea temperaturii de revenire), a fost necesară limitarea lui la un conținut de 1,5%, cînd se asigură un interval de circa 100 °C între temperatura punctului Ac_1 și cea de lucru a piesei.

4. La un adaos de 0,060% N, influența nichelului asupra punctului Ac_1 este diminuată, astfel încît independent de conținutul de nichel (în limitele cercetate) temperatura punctului Ac_1 rămîne practic constantă la circa 780 °C.

5. Conținuturile optime ale elementelor de aliere care asigură o structură sorbitică omogenă și caracteristici mecanice maxime, sînt maximum 1,60% Ni (în lipsa azotului) sau 1% Ni și 0,060% N ; 0,30 — 0,40% V ; 0,50—0,90% Mo ; 0,30% Nb.

6. Cele două compoziții de oțel pe bază de 12% Cr, indicate pentru fabricarea pieselor de turbine cu gaze, care rezultă din cercetările efectuate vor fi :

1. C $\simeq$ 0,17% ; Cr $\simeq$ 12% ; Ni $\simeq$ 1,60% ; Mo $\simeq$ 0,90% ; V $\simeq$ 0,30% ; Nb $\simeq$ 0,30%.

2. C $\simeq$ 0,17% ; Cr $\simeq$ 12% ; Ni $\simeq$ 1,00% ; Mo $\simeq$ 0,90% ; V $\simeq$ 0,30% ; Nb $\simeq$ 0,30% ; N $\simeq$ 0,060%.

Ambele oțeluri sînt călibile în aer și au o microstructură omogenă, fără ferită liberă la temperatura de punere în soluție de 1 150 °C.

Stabilitatea la revenire înaltă a acestor oţeluri permite, ca la reveniri la temperaturi de ordinul 670—690 °C, să se obţină caracteristici mecanice ridicate, atît la temperatura camerei, cît şi la cea de lucru a pieselor.

Primită la redacţie la data de 15 septembrie 1963

BIBLIOGRAFIE

1. K. J. IRVINE, D. J. CROWE, F. E. PICKERING, Journal of the Iron and Steel Institute, August, **195**, 386—405 (1960).
2. K. C. MILLS, A. G. QUARELL, B. B. ARGENT, Journal of the Iron and Steel Institute, January, **197**, 9—21 (1961).
3. Г. П. ФЕДОРЦОВ, М. Ф. СЕШЕНЕВ, Металловедение и термическая обработка, *6* (1956).
4. K. BUNGARDT, E. KUNZE, E. HORN, Archiv für das Eisenhüttenwesen, martie, 193—203 (1958).
5. Е. Е. ЛЕВИН и Е. Н. МАСАЛЕВА, Исследование по жаропрочным сплавам, Москва, **VII**, 178—185 (1961).

ASUPRA UNOR ECUAŢII PRIVITOARE LA CINETICA FLOTAŢIEI

DE

I. HUBER PANU

În cadrul studiilor privitoare la cinetica flotației, s-a acordat o mare atenție stabilirii unor ecuații de valabilitate generală care să exprime desfășurarea procesului flotației în funcție de timp. Găsirea unor astfel de ecuații prezintă mari dificultăți datorită complexității procesului flotației, numărului mare de factori care-l influențează, unii depinzînd de proprietățile minereului şi mineralelor componente, alții de acțiunea reactivilor folosiți şi în sfîrşit alții de caracteristicile constructive şi tehnologice ale mașinilor în care se realizează măcinarea minereului, condiționarea tulburelii şi flotația însăşi.

Pentru rezolvarea problemei s-a folosit adesea analogia cu cinetica chimică, fără ca întotdeauna să se ia în considerare particularitățile cineticii flotației, unde rolul hotărîtor îl are interacțiunea dintre diferitele particule minerale şi bulele de aer, care prezintă caracteristici deosebite de interacțiunile dintre atomi, molecule sau ioni studiate în cinetica chimică.

În cele ce urmează vom deduce unele ecuații privitoare la cinetica flotației ținînd seama, printre altele, de caracterul neuniform al proprietăților superficiale ale mineralelor determinante în procesul de flotație.

STABILIREA ECUAŢIILOR

Luînd în considerare că, spre deosebire de cazul reacțiilor chimice, în flotație particulele care interacționează şi anume grăunții minerali sînt în stare pronunțat polidispersă şi că, în cele mai multe cazuri, o parte din substanța utilă se găseşte sub formă de particule neflotabile din diferite cauze (dezasociere insuficientă, suprafața puternic alterată etc.) am stabilit, într-o lucrare anterioară [1] că viteza de flotație w şi extracția

de substanță utilă m realizată prin flotație se pot exprima prin formulele

$$w = \frac{1}{100\ \alpha} \sum_{i=1}^{n} \alpha_i\ p_i\ w_i, \tag{1}$$

$$m = \frac{1}{100\ \alpha} \sum_{i=1}^{n} \alpha_i\ p_i\ m_i, \tag{2}$$

unde α este conținutul de substanță utilă al materialului (în %);

α_i — conținutul de substanță utilă al fiecăreia din cele n clase granulometrice din care este constituit materialul (în %);

p_i — raportul dintre greutatea clasei granulometrice i și greutatea întregului material (în %);

w_i — viteza de flotație a substanței utile din clasa granulometrică i;

m_i — extracția de substanță utilă pentru clasa granulometrică i a materialului.

Extracția de substanță utilă m_i corespunzătoare unui timp de flotație t se poate exprima prin

$$m_i = \psi_i \frac{z}{z_0}, \tag{3}$$

în care z este numărul de particule de substanță utilă care au flotat în timpul t din numărul total z_0 de particule de substanță utilă flotabile existente inițial în clasa granulometrică i și în unitatea de volum de tulbureală. Coeficientul ψ_i ține seama de existența particulelor de substanță utilă sub formă neflotabilă și exprimă raportul dintre numărul de particule de substanță utilă flotabile din clasa i și numărul total de particule de substanță utilă (flotabile și neflotabile) care se găsesc inițial în clasa considerată.

În fiecare clasă granulometrică materialul putînd fi considerat monodispers se poate scrie

$$w_i = \frac{\mathrm{d}m_i}{\mathrm{d}t}. \tag{4}$$

Am arătat [1] că viteza de flotație w_i și extracția m_i de substanță utilă se pot obține prin integrarea ecuației

$$\mathrm{d}z = k_i\ \varphi\ N(z_0 - z)\ \mathrm{d}t, \tag{5}$$

unde N este numărul de bule de aer pe unitatea de volum de tulbureală la timpul t, k_i este o constantă depinzînd de probabilitatea ciocnirii dintre o particulă minerală și o bulă de aer, iar φ este raportul dintre numărul de ciocniri ce conduc la producerea și menținerea adeziunii particulelor la bule și numărul total de ciocniri dintre particulele minerale și bulele de aer.

În cazul cînd se consideră N și φ constante, prin integrarea ecuației (5) se obține relația

$$m_i = \psi_i(1 - e^{-K_i t}) \tag{6}$$

și apoi relația

$$w_i = \psi_i K e^{-K_i t} \tag{7}$$

în care s-a notat

$$K_i = k_i \varphi N. \tag{8}$$

Numeroase cercetări au arătat că în multe cazuri ecuația (6) nu este verificată satisfăcător de rezultatele experimentale. S-a constatat că, în multe cazuri, ecuația (6) corespunde mai bine datelor experimentale în prima parte a flotației și mai puțin în restul duratei de flotație. Aceasta a făcut pe A. I. Kakovski [2], S. I. Krohin [3] și alți cercetători să propună folosirea ecuației exponențiale (6) numai pentru primele minute de flotație, iar pentru restul duratei flotației să recomande folosirea unor ecuații empirice și îndeosebi a ecuației unei hiperbole, care ar fi în mai bună concordanță cu datele experimentale decît ecuația (6).

Faptul că ecuația (6) nu este în mai multe cazuri verificată mulțumitor de experiență se explică prin aceea că, în acele cazuri, ipotezele făcute la stabilirea ei nu sînt îndeplinite.

La stabilirea ecuației (6) s-a admis că atît numărul N de bule de aer pe unitatea de volum de tulbureală cît și φ rămîn constante pe toată durata de flotație. În ceea ce privește pe N ipoteza făcută este valabilă în majoritatea cazurilor. Într-adevăr, în mașinile de flotație are loc de obicei ceea ce se numește „flotație liberă", în care numărul bulelor de aer este mare în raport cu numărul particulelor flotabile existente în tulbureală și suprafața bulelor nu este decît în mică parte acoperită cu particule minerale, cu alte cuvinte se realizează o aerație suficientă a tulburelii care evită existența unui deficit de suprafață de bule. În aceste cazuri se poate considera N constant în ecuația (5).

Există însă și cazuri de flotație stînjenită cînd condițiile menționate mai sus nu sînt îndeplinite, adică aerația este insuficientă și o parte uneori foarte mare din suprafața bulelor se acoperă cu particule minerale limitînd astfel suprafața bulelor disponibilă pentru fixarea altor particule. Această situație se traduce prin micșorarea numărului N de bule capabile să se mineralizeze, adică prin micșorarea lui N, în ecuația (5). Asemenea condiții de flotație stînjenită pot avea loc, îndeosebi, la începutul flotației cînd numărul de particule minerale flotabile existente în tulbureală fiind mare, numărul bulelor de aer poate să nu fie suficient. Cum însă, pe măsură ce se desfășoară flotația, numărul particulelor minerale flotabile scade și ajunge să fie cu mult depășit de numărul de bule de aer, flotațiile stînjenite trec în general și destul de repede în flotații libere.

Din cele de mai sus rezultă că în majoritatea cazurilor se poate admite N constant pe toată durata flotației. Cazurile cînd nu se poate face această ipoteză au fost studiate îndeosebi de N. I. Plaksin, V. J. Klas-

sen şi S. G. Bergher [4]. De altfel, dat fiind importanţa aeraţiei în flotaţie, s-au efectuat cercetări numeroase referitoare la această problemă [5], unele din ele au privit tocmai legătura dintre caracteristicile aeraţiei şi cinetica flotaţiei [6], [7]. În uzinele de preparare, se acordă o atenţie tot mai mare aeraţiei realizată de maşinile de flotaţie, urmărindu-se asigurarea unor condiţii optime şi constante de aeraţie, ceea ce face să se realizeze aproape întotdeauna „flotaţii libere" în care N rămîne constant.

Spre deosebire de factorul N, factorul φ din ecuaţia (5) nu este de obicei constant şi nici nu se pot crea uşor condiţii pentru a-l menţine constant.

Factorul φ depinde de probabilitatea realizării favorabile a fenomenelor care se succed după producerea ciocnirii între particula minerală şi bula de aer pînă ce colectarea concentratului produs de maşina de flotaţie a avut loc. În ordinea succesiunii lor, aceste fenomene sînt:

— adeziunea particulei la bulă, ceea ce implică subţierea şi ruperea stratului hidrat de la suprafaţa particulei şi formarea contactului trifazic stabil. Probabilitatea realizării acestui fenomen depinde în primul rînd de energia de adeziune a particulei la bulă şi de timpul de inducţie;

— menţinerea adeziunii particulei la bulă pînă ce complexul bulă-particulă a ajuns la baza coloanei de spumă, aflată la partea superioară a tulburelii. Energia de adeziune, respectiv unghiul de contact, mărimea particulei şi mărimea bulei sînt factori hotărîtori de care depinde rezistenţa la acţiunea forţelor de desprindere datorite gravitaţiei, frecărilor şi acceleraţiilor;

— menţinerea adeziunii particulei la bulă în coloana de spumă, în contra acţiunii de desprindere a curenţilor de apă ce se scurg între bule şi a coalescenţei bulelor. Realizarea acestui fenomen depinde în mare măsură de energia de adeziune.

Din cele de mai sus rezultă că factorul φ, care este produsul probabilităţilor de realizare favorabilă a celor trei fenomene sus-menţionate, depinde în primul rînd de proprietăţile superficiale ale particulelor minerale determinante pentru producerea şi menţinerea adeziunii la bulele de aer. Aceste proprietăţi superficiale nu pot fi, în multe cazuri, considerate identice, datorită neomogenităţii suprafeţei chiar a particulelor de aceeaşi specie minerală. Chiar dacă prin măcinare se realizează o dezasociere completă a diferitelor minerale, suprafeţele particulelor aceluiaşi mineral nu au proprietăţi superficiale identice căci la măcinare separarea particulelor nu se face exact după planurile de clivaj, astfel că în diferite părţi ale suprafeţei particulelor atomii sînt situaţi în grupări diferite.

Numeroasele microdefecte din reţeaua cristalină, existenţa a numeroase fisuri de diferite forme şi mărimi pe suprafeţele particulelor, prezenţa unor impurităţi pe aceste suprafeţe, precum şi gradul diferit de alterare reprezintă alte neomogenităţi ale suprafeţelor particulelor minerale. Trebuie avut în vedere că acţiunea puternică de frecare pe care o suferă mineralele în timpul măcinării modifică în mod diferit proprietăţile super-

ficiale ale diferitelor particule prin energia care se transmite suprafețelor lor.

Toate aceste neomogenități influențează mult gradul de udare și procesul de fixare al reactivilor la suprafața particulelor și ca urmare fac ca energia de adeziune a mineralului la bulele de aer, timpul de inducție și ceilalți factori hotărîtori pentru producerea fenomenelor de care depinde φ să nu aibă aceeași valoare pentru toate particulele aceluiași mineral, chiar dacă ele sînt de aceeași mărime. De aceea, și valorile corespunzătoare ale lui φ sînt diferite. Aceasta face ca la începutul flotației să floteze, în proporție mai mare, particulele care au o valoare mai mare a lui φ și ca pe măsură ce flotația se desfășoară în timp tulbureala să se îmbogățească în particule cu valori mici ale lui φ, adică valoarea medie a lui φ să scadă în decursul flotației. Aici rezidă o deosebire esențială față de reacțiile chimice în fază gazoasă sau în soluție, unde raportul dintre numărul de particule cu energie superioară energiei de activare — deci capabile de a reacționa — și numărul total de particule existente rămîne mereu constant, deoarece în decursul reacției particulele rămase își redistribuie viteza lor după aceeași lege. De aceea, constanta de viteză a reacțiilor chimice nu variază cu timpul spre deosebire de factorul φ din ecuația (5) a cineticii flotației, care adesea variază cu timpul.

Pentru a stabili ecuațiile cineticii flotației considerînd cazul cînd φ nu este constant, notăm cu $f(\varphi)$ funcția de frecvență, după variabila φ, a particulelor de substanță utilă flotabile existente, la începutul flotației, în clasa granulometrică i a materialului. Dacă z_0 este numărul acestor particule iar φ_1 și φ_2 valorile extreme ale lui φ, presupunînd o distribuție continuă a variabilei φ, putem scrie

$$z_0 = \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} f(\varphi)\,\mathrm{d}\varphi. \tag{9}$$

Fie m_φ extracția de substanță utilă, realizată într-un timp de flotație t, corespunzătoare particulelor de substanță utilă avînd aceeași valoare φ, care se găsesc în clasa granulometrică i a materialului tratat. Extracția de substanță utilă m_i, realizată în timpul de flotație t, corespunzătoare clasei granulometrice i a materialului va fi

$$m_i = \frac{1}{z_0}\int_{\varphi_1}^{\varphi_2} m_\varphi f(\varphi)\,\mathrm{d}\varphi. \tag{10}$$

Întrucît extracția de substanță utilă m_φ se referă la particule avînd aceeași mărime și același φ, ea se poate exprima prin [1]

$$m_\varphi = \psi_i(1 - e^{-K_\varphi t}), \tag{11}$$

unde

$$K_\varphi = k_i N\varphi.$$

Din (10) și (11) rezultă

$$m_i = \frac{\psi_i}{z_0}\int_{\varphi_1}^{\varphi_2}(1-e^{-K_\varphi t})f(\varphi)\,\mathrm{d}\varphi. \tag{12}$$

Ecuația vitezei de flotație se obține din ecuația de mai sus aplicînd relația (4)

$$w_i = \frac{\psi_i}{z_0} \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} K_\varphi \, e^{-K_\varphi t} f(\varphi) \, d\varphi. \tag{13}$$

Făcînd notația

$$k_i \, Nt = c_i,$$

relația (12) devine

$$m_i = \frac{\psi_i}{z_0} \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} (1 - e^{-c_i \varphi}) f(\varphi) \, d\varphi. \tag{14}$$

Ecuațiile (12) și (13) au un caracter general. Ele permit să se deducă ecuațiile extracției de substanță utilă m și vitezei de flotație w corespunzătoare funcției de frecvență $f(\varphi)$ ce se consideră că exprimă mai corect realitatea. Considerăm că, în multe cazuri, se poate admite că frecvența variabilei φ se menține constantă între valorile φ_1 și φ_2. În acest caz, relațiile (12) și (14) devin

$$m_i = \frac{\psi_i}{\varphi_2 - \varphi_1} \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} (1 - e^{-K_\varphi t}) \, d\varphi, \tag{15}$$

$$m_i = \frac{\psi_i}{\varphi_2 - \varphi_1} \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} (1 - e^{-c_i \varphi}) \, d\varphi. \tag{16}$$

Efectuînd integrarea obținem

$$m_i = \psi_i \left[1 - \frac{e^{-K_1 t} - e^{K_2 t}}{(K_2 - K_1) t} \right], \tag{17}$$

unde

$$K_1 = k_i \, N \varphi_1, \quad K_2 = k_i \, N \, \varphi_2. \tag{18}$$

Dacă admitem că există particule a căror flotabilitate este zero, ceea ce revine a admite că φ variază între 0 și o valoare oarecare φ_i, relația (17) devine

$$m_i = \psi_i \left[1 - \frac{1}{K_i t} (1 - e^{-K_i t}) \right], \tag{19}$$

unde

$$K_i = k_i \, N \, \varphi_i. \tag{20}$$

Spre deosebire de ecuația (17) care are trei constante ecuația (19) are, ca și ecuația (6), numai două constante.

Ecuația vitezei de flotație, obținută aplicînd relația (4), este

$$w_i = \frac{\psi_i}{K_i t^2} \left[1 - (1 + K_i t) e^{-K_i t} \right]. \tag{21}$$

După cum se poate deduce din ecuația (19), constanta ψ_i determină as imptota $m_i = \psi_i$ pe care o are curba reprezentînd funcția m_i, deci

ψ_i este extracția de substanță utilă maximă, corespunzătoare unui timp de flotație infinit. Din ecuația (21) se deduce că viteza de flotație scade continuu către zero, curba reprezentînd această ecuație este asimptotă la axa absciselor.

Un criteriu pentru aprecierea atît a vitezei de flotație cît și a flotabilității mineralelor este valoarea constantei K_i. Cu cît valoarea acestei constante este mai mare, cu atît flotația este mai rapidă și flotabilitatea mineralului mai mare. Se poate recomanda ca indice pentru aprecierea vitezei de flotație și viteza inițială de flotație. Pentru o clasă granulometrică oarecare i, viteza inițială w_{i0} este dată de formula

$$w_{i0} = \frac{1}{2} \psi_i K_i, \tag{22}$$

care se obține făcînd $t = 0$ în relația (21).

Pentru aprecierea vitezei de flotație a întregului material se poate folosi viteza de flotație inițială w_0 a lui care este dată de formula

$$w_0 = \frac{1}{200\ \alpha} \sum_{i=1}^{n} \alpha_i\ p_i \psi_i\ K_i, \tag{23}$$

obținută din relațiile (1) și (22).

Relația (19) se poate scrie sub forma

$$m_i = \psi_i \left(\frac{K_i t - 1}{K_i t} + \frac{e^{-K_i t}}{K_i t} \right).$$

Ultimul termen $\psi_i \frac{e^{-K_i t}}{K_i t}$ din relația precedentă tinde repede către zero cînd t crește; astfel pentru $K_i t = 6$ valoarea lui este 0,00047 ψ_i (unde $\psi_i < 1$). De aceea, pentru timpi de flotație $t > \frac{6}{K_i}$ (ceea ce corespunde adesea la $t = 3 \ldots 5$ minute) se poate folosi, în locul relației (19), relația

$$m_i = \psi_i \frac{K_i t - 1}{K_i t}, \tag{24}$$

care reprezintă o ramură de iperbolă, avînd aceeași asimptotă ca și curba care reprezintă ecuația (19).

VERIFICAREA EXPERIMENTALĂ A ECUAȚIILOR

Pentru verificarea ecuațiilor s-au executat experiențe de flotație cu o probă de minereu de pirită din Dobrogea. Pe lîngă aceasta s-au folosit rezultatele experimentale publicate de Arbiter (citat în [2]) pentru a stabili dacă ecuațiile sînt verificate de aceste experiențe.

Proba de minereu de pirită conținea în medie 16,5% S. În timpul flotației s-a căutat să se mențină constante condițiile de lucru, printre

care şi aeraţia tulburelei. Concentratele au fost colectate sub formă de fracţiuni corespunzătoare intervalelor de timp 0—40, 40—60, 60—90, 90—150, 150—270, 270—600 şi 600—960 secunde. Fracţiunile unei serii de experienţe, executate strict în aceleaşi condiţii, corespunzătoare aceloraşi intervale de timp, au fost cumulate pentru a se dispune de suficient material pentru analize granulometrice şi chimice. Fiecare fracţiune de concentrat, colectată separat, a fost clasată în clasele granulometrice corespunzătoare sitelor de 0,25 mm, 0,20 mm, 0,15 mm, 0,10 mm şi 0,06 mm şi fiecărei clase granulometrice i s-a determinat conţinutul de S. Rezultatele acestor determinări sînt prezentate în tabela 1. Cu datele obţinute, s-au calculat, pentru fiecare clasă granulometrică a minereului

Tabela 1

Rezultatele experienţelor de flotaţie şi a analizelor granulometrice şi chimice

Timpul s	Greutatea %	Analiza granulometrică şi chimică a fracţiunilor						
			0,250—0,200 mm	0,200—0,150 mm	0,150—0,100 mm	0,100—0,060 mm	< 0,060 mm	Toată fracţiunea
40	14,7	%	4,5	13,5	15,6	29,6	36,8	100
		%S	42,9	43,8	44,2	46,1	41,9	43,8
60	4,9	%	4,2	12,5	15,3	27,2	40,8	100
		%S	42,6	42,7	43,0	43,1	41,6	42,4
90	4,4	%	4,5	12,8	14,9	26,1	41,7	100
		%S	42,3	43,4	42,3	43,0	41,2	42,2
150	4,8	%	5,8	13,5	15,6	24,8	40,2	100
		%S	41,4	39,9	41,8	41,3	37,2	39,6
270	3,7	%	3,2	17,7	17,7	21,7	42,7	100
		%S	39,3	32,7	38,0	40,0	27,6	34,0
600	3,5	%	4,1	12,4	8,8	11,7	63,0	100
		%S	36,4	32,9	32,6	33,0	16,6	22,7
960	2,3	%	3,7	7,4	9,8	12,3	66,8	100
		%S	22,2	19,8	15,4	15,3	8,4	11,3
Total conc.	38,3 %	%	4,4	13,2	14,4	24,9	43,1	100
		%S	40,7	40,6	41,4	42,8	33,4	38,1
Steril	61,7	%	5,7	13,1	13,7	23,6	43,9	100
		%S	6,6	4,4	4,6	2,2	2,1	3,0
Total	100	%	5,2	13,2	14,0	24,1	43,5	100
		%S	17,7	18,3	19,2	18,2	14,0	16,5

cît şi pentru tot minereul extracţiile *m* de pirită corespunzătoare fiecăreia din cele 7 durate de flotaţie menţionate mai sus. Valorile astfel obţinute sînt trecute în coloanele 2 ale tabelelor 2—7.

Tabela 2

Flotația clasei granulometrice 0,25 — 0,20 mm

Timpul s	Extracția de substanță utilă, *m*		Diferența	
	experimental	calculat*)		%
40	0,309	0,313	−0,004	−1,28
60	0,404	0,404	0	0
90	0,495	0,498	−0,003	−0,60
150	0,600	0,600	0	0
270	0,670	0,678	−0,008	−1,18
600	0,728	0,734	−0,006	−0,82
960	0,748	0,751	−0,003	−0,40

*) Constantele ecuației : $\psi_i = 0{,}78$
$K_i = 1{,}7\ min^{-1}$

Tabela 3

Flotația clasei granulometrice 0,20 — 0,15 mm

Timpul s	Extracția de substanță utilă, *m*		Diferența	
	experimental	calculat *)		%
40	0,361	0,366	−0,005	−1,37
60	0,470	0,470	0	0
90	0,571	0,574	−0,003	−0,52
150	0,680	0,683	−0,003	−0,44
270	0,779	0,771	+0,008	+1,03
600	0,831	0,831	0	0
960	0,853	0,850	+0,003	+0,35

*) Constantele ecuației : $\psi_i = 0{,}88$
$K_i = 1{,}79\ min^{-1}$

Tabela 4

Flotația clasei granulometrice 0,15 — 0,10 mm

Timpul s	Extracția de substanță utilă, *m*		Diferența	
	experimental	calculat *)		%
40	0,402	0,402	0	0
60	0,508	0,508	0	0
90	0,610	0,611	−0,001	−0,16
150	0,720	0,714	+0,006	+0,84
270	0,804	0,792	+0,012	+1,51
600	0,842	0,846	−0,004	−0,47
960	0,854	0,862	−0,008	−0,93

*) Constantele ecuației : $\psi_i = 0{,}89$
$K_i = 2{,}03\ min^{-1}$

Tabela 5

Flotația clasei granulometrice 0,10 — 0,06 mm

Timpul s	Extracția de substanță utilă, m		Diferența	
	experimental	calculat*)		%
40	0,488	0,488	0	0
60	0,604	0,604	0	0
90	0,712	0,708	+0,004	+0,56
150	0,811	0,806	+0,005	+0,62
270	0,889	0,877	+0,012	+1,37
600	0,918	0,925	−0,007	−0,75
960	0,927	0,940	−0,013	−1,38

*) Constantele ecuației : $\psi_i = 0{,}965$
$K_i = 2{,}44\ \text{min}^{-1}$

Tabela 6

Flotația clasei granulometrice < 0,060 mm

Timpul s	Extracția de substanță utilă, m		Diferența	
	experimental	calculat*)		%
40	0,399	0,399	0	0
60	0,512	0,512	0	0
90	0,634	0,624	+0,010	+1,60
150	0,746	0,741	+0,005	+0,67
270	0,834	0,830	+0,004	+0,48
600	0,886	0,893	−0,007	−0,78
960	0,907	0,913	−0,006	−0,66

*) Constantele ecuației $\psi_i = 0{,}945$
$K_i = 1{,}835\ \text{min}^{-1}$

Tabela 7

Flotația întregului minereu de pirită

Timpul s	Extracția de substanță utilă, m		Diferența	
	experimental	calculat*)		%
40	0,409	0,409	0	0
60	0,519	0,519	0	0
90	0,631	0,626	+0,005	+0,80
150	0,742	0,734	+0,008	+1,08
270	0,821	0,817	+0,004	+0,49
600	0,871	0,873	−0,002	−0,23
960	0,887	0,891	−0,004	−0,45

*) Constantele ecuației : $\psi_i = 0{,}92$
$K_i = 1{,}985\ \text{min}^{-1}$

Folosind datele experimentale corespunzătoare la două durate de flotație s-au determinat constantele ψ_i și K_i ale ecuației (19) pentru fiecare clasă granulometrică a minereului cît și pentru întregul minereu. Valorile acestor constante sînt trecute în tabelele 2—7. Folosind ecuațiile (19) respective s-au calculat extracțiile m corespunzătoare diferitelor durate de flotație. Pentru comparație aceste valori s-au trecut în tabelele 2—7 în paralel cu valorile experimentale, calculîndu-se și diferențele dintre valorile experimentale și cele date de ecuație. Se observă că aceste diferențe ating maximum 1,6% pentru întreaga durată de flotație. Valorile acestor diferențe sînt de aceeași mărime cu dispersia rezultatelor experimentale ce s-au obținut repetînd experiențele de flotație în condiții identice. Aceste diferențe sînt de altfel apreciabil inferioare valorilor dispersiei rezultatelor experiențelor de flotație de laborator, executate în condiții foarte îngrijite, stabilite de P. Raffinot [8] și J. C. Nixon și D. N. Moir [9].

În tabela 8 sînt redate datele experimentale obținute la flotația unui minereu de calcozină, publicate de Arbiter. În paralel, în tabela 8, sînt trecute valorile obținute prin calcul pe baza ecuației (19). Se observă că, între ele, diferența maximă este de 1,44% și că în ansamblul lor diferențele se încadrează în limitele dispersiilor obișnuite și inevitabile a rezultatelor experiențelor de flotație. Folosind ecuațiile (19) și (21) s-au reprezentat în figură curba extracției în substanța utilă m și curba vitezei de flotație w, marcîndu-se totodată prin puncte datele experimentale din tabela 8.

Tabela 8

Timpul min	Extracția de substanță utilă, m		Diferența	
	experimental	calculat*)		%
1	0,551	0,551	0	0
2	0,711	0,704	+0,007	+0,99
3	0,773	0,762	+0,011	+1,44
4	0,800	0,793	+0,007	+0,88
6	0,822	0,822	0	0
8	0,832	0,839	−0,007	−0,83
10	0,840	0,848	−0,008	−0,94
12	0,846	0,854	−0,008	−0,94

*) Constantele ecuației : $\psi = 0{,}885$

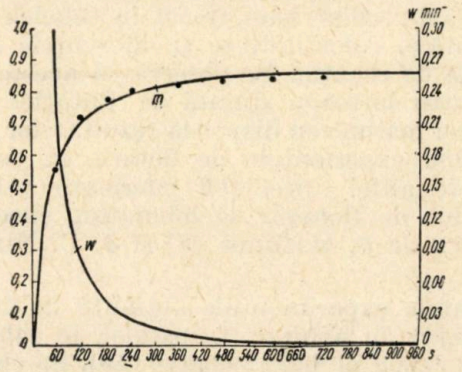
$K = 2{,}415\ \text{min}^{-1}$

Rezultă că atît în cazul experiențelor noastre cît și în cazul experiențelor publicate de Arbiter, ecuația stabilită teoretic este bine verificată de datele experimentale.

Este interesant de observat că, în cazurile cercetate (tabelele 7 și 8), ecuația (19) este în bună concordanță cu datele experimentale chiar atunci cînd este aplicată direct întregului material supus flotației, cu toate că acest material este polidispers. Pentru a trage o concluzie gene-

rală în această privinţă sînt necesare un număr mai mare de verificări experimentale.

Este util de menţionat că datele experimentale din tabela 8 au fost folosite de Arbiter pentru verificarea ecuaţiei pe care a propus-o



Curbele teoretice ale extracţiei de substanţă utilă m şi vitezei de flotaţie w pentru un minereu de calcozină în comparaţie cu datele experimentale marcate prin puncte pentru curba m.

pentru cinetica flotaţiei, ecuaţie care pentru cazul considerat este [2]

$$m = \frac{2{,}52\,t}{1 + 2{,}9\,t}.$$

Această ecuaţie este foarte bine verificată de datele experimentale, pentru timpi de flotaţie mai mari de 4 minute, adică în intervalul 4—12 minute. Ecuaţia (19) este însă în concordanţă cu aceleaşi date experimentale pe întreaga durată de flotaţie, aşa cum se poate constata din tabela 8.

Primită la redacţie la data de 2 octombrie 1963

BIBLIOGARFIE

1. I. HUBER PANU, Comunicările Acad. R.P.R., **VI**, *1*, 115—122 (1956).
2. А. И. КАКОВСКИ, Цветные металлы, *12* (1956).
3. С. И. КРОХИН, Цветная металлургия, I (1958).
4. Н. И. ПЛАКСИН, В. И. КЛАССЕН, С. Г. БЕРГЕР, Цветные металлы, *4* (1956).
5. В. И. КЛАССЕН, В. А. МОКРОУСОВ, *Введение в теорию флотаций*. Москва, Гостехиздат, 1959.
6. I. HUBER PANU, B. GEORGESCU, Revue roumaine de métallurgie, **VI**, *2*, 253—267 (1961).
7. I. HUBER PANU, C. PANDELESCU, A. PROTOPOPESCU, St. cerc. metalurg., **VIII**, *3*, 297—330 (1963).
8. P. RAFFINOT, Revue de l'industrie minérale, **42**, *8*, 654—668 (1960).
9. J. C. NIXON, D. N. MOIR, Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, **66**, 453 (1956—1957).

AFINITATEA RĂŞINILOR SCHIMBĂTOARE DE IONI FAŢĂ DE IONII XANTOGENICI

DE

SEVER TĂTARU

Afinitatea răşinilor schimbătoare de ioni, faţă de un ion sau altul, constituie una din problemele care nu au primit încă o rezolvare satisfăcătoare, o justificare teoretică valabilă pentru toate cazurile particulare care se întîlnesc în practică. Această lacună, în teoria schimbului ionic pe răşini, frînează progresul procesului, afinitatea fiind legată de două fenomene de importanţă hotărîtoare în introducerea răşinilor schimbătoare de ioni într-un proces tehnologic : selectivitatea răşinii faţă de un anumit ion din soluţie şi otrăvirea răşinii. Practica a dovedit că schimbul ionic a căpătat o răspîndire largă, în particular în hidrometalurgie, atunci cînd s-a reuşit să se sintetizeze ioniţi capabili să adsoarbă suficient de selectiv un anumit ion din soluţie. Otrăvirea ioniţilor, fenomen care conduce la scoaterea prematură a lor din exploatare sau chiar la renunţarea la acest proces în general, poate fi explicată ca un caz de afinitate maximă a grupelor active ale răşinii faţă de un anumit ion care nu poate fi scos din răşină cu ajutorul vreunui eluant şi care cumulîndu-se în ionit, în urma repetării ciclurilor sorbţie-eluţie, conduce la ocuparea tuturor grupelor active şi la pierderea capacităţii răşinii pentru elementul util.

Principalele teorii care au găsit o oarecare răspîndire pînă în prezent în explicarea afinităţii răşinilor faţă de un anumit ion au la bază teoria electrostatică şi polarizabilitatea ionilor [2], [3].

1. R. Kunin, sistematizînd rezultatele obţinute în nenumărate cazuri particulare, a încercat pentru prima oară să exprime într-o formă cantitativă dependenţa afinităţii răşinilor faţă de anumiţi ioni :

a) În cazul concentraţiilor mici şi temperaturilor obişnuite afinitatea creşte o dată cu valenţa ionilor ce se schimbă ;

b) Pentru ionii cu aceeași valență, în cazul concentrațiilor mici și temperaturilor obișnuite, afinitatea ionitului este mai mare pentru ionul mai greu (cu număr de ordine mai mare).

Legile lui Kunin explică satisfăcător o serie de cazuri de schimb de cationi și într-o formă modificată schimbul unor anioni, în particular schimbul anionilor complecși de cianură [4] dar sînt complet infirmate în unele cazuri, în particular de adsorbția unor cationi ai elementelor alcaline și alcalino-pămîntoase de către cationiți, în soluții neutre [5].

2) Gregor și colaboratori [2] și independent de ei Glueckauf [3] au pus la baza afinității rășinilor față de un anumit ion polarizabilitatea acestuia din urmă exprimată prin refracția ionică: afinitatea rășinii crește o dată cu polarizabilitatea (refracția) ionului adsorbit.

Întrucît legile lui Kunin nu sînt valabile pentru toți ionii iar teoria lui Gregor este adesea greu de verificat din lipsa de date asupra polarizabilității ionilor, în practica schimbului ionic s-a mers de obicei în mod empiric, încercîndu-se din asortimentul de ioniți existent cel cu selectivitatea mai mare pentru elementul necesar în condițiile date. În cazuri particulare s-a creat în mod artificial o selectivitate pentru ionii de dimensiuni mici, de exemplu prin reticularea rășinii de așa manieră încît ea să admită pătrunderea în interiorul ei a ionilor cu dimensiuni mici în timp ce ionii cu diametru mare sau puternic hidratați nu pot pătrunde în ionit datorită ochiurilor mici ale rețelei de substanță de legătură (de obicei divinilbenzol). În acest fel, au fost sintetizate așa numitele site ionice [6]. O altă metodă prin care s-a reușit să se sintetizeze un număr redus de ioniți, selectivi pentru un anumit ion, a fost introducerea unor grupe active în ionit, selective pentru un anumit metal: grupul glioxim pentru nichel [7], dipicrilamina pentru potasiu [1], grupele sulfhidrilice selective pentru elementele halcofile [8]. Acești ioniți selectivi obținuți prin introducerea în structura lor a unor grupe atomice cu afinitate mare față de un anumit ion sînt reduși la număr, au o capacitate de schimb mică și importanța lor este în prezent strict teoretică.

Wells și colaboratori [9], [10] au căutat să găsească o soluție care să fie valabilă pentru toate cazurile de schimb ionic pe rășini, admițînd că teoria electrostatică și a forțelor coulombiene enunțată de Kunin are un rol preponderent în schimbul de cationi, în timp ce polarizabilitatea și refracția guvernează schimbul de anioni, care, în general, au o polarizabilitate mai mare decît cationii. Acordînd însă un rol forțelor Van-der-Waals în determinarea afinității ionilor față de rășină [10], autorii au introdus o necunoscută în plus care pînă în prezent nu a găsit nici o confirmare practică. Întrucît nici autorii înșiși nu au justificat rolul forțelor Van-der-Waals în schimbul ionic prin date experimentale sau calcule cît de cît cantitative, el este de obicei neglijat.

În lucrarea de față, se dă o explicație cantitativă a afinității anioniților față de derivatele acidului ditiocarbonic (xantogenici) folosite în mod curent ca reactivi colectori în flotarea sulfurilor și a metalelor prețioase. Rezultatele experiențelor și determinarea polarizabilității elec-

tronice și a refracției homologilor xantogenici au permis să se stabilească rolul lor în cazul particular al adsorbției reactivilor sulfhidrilici de către schimbătorii de ioni.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Determinarea capacității de schimb a unor ioniți față de reactivii de flotație sulfhidrilici s-a efectuat prin contactarea soluției acestor reactivi cu rășina, în condiții statice — prin agitare în comun cu ajutorul unui agitator magnetic sau a unui agitator tip Wagner — și în condiții dinamice — prin filtrarea soluției peste un pat fix de rășină în coloane schimbătoare de ioni. Unele rezultate prealabile au fost comunicate anterior [11], [12]. Determinări ulterioare au permis stabilirea unor parametri care confirmă posibilitatea adsorbției reactivilor sulfhidrilici de către ioniți și explicarea rolului polarizabilității în acest fenomen.

1. DETERMINAREA COEFICIENȚILOR DE REPARTIȚIE A XANTOGENAȚILOR ÎNTRE IONIT ȘI SOLUȚIE

Coeficientul de repartiție stabilește distribuția electrolitului între cele două faze, soluție și rășină, și este exprimat de obicei prin raportul concentrației ionului în rășină față de concentrația remanentă a lui în soluție, după stabilirea echilibrului de adsorbție

$$\lambda_A = \frac{\overline{C}_A}{C_A} \text{ și } \lambda' = \frac{\overline{m}_A}{m_A},$$

sau mai precis

$$\lambda_A = \frac{f_A}{\overline{f}_A} \cdot \frac{\overline{C}_A}{C_A} \text{ și } \lambda'_A = \frac{\overline{f}_A}{f_A} \cdot \frac{\overline{m}_A}{m_A},$$

unde λ_A și λ'_A sînt coeficienții de repartiție în diferite expresii,

$\overline{C}_A$ și $\overline{m}_A$ — concentrația ionului A în fază rășină, exprimată în unități de greutate pe unitatea de volum și respectiv prin molaritate,

C_A și m_A — idem, în faza lichidă,

$\overline{f}_A$ și f_A — coeficienții de activitate ai ionului A în faza solidă (ionit) și respectiv soluție.

Determinarea coeficientului de repartiție λ pentru homologii xantogenici inferiori s-a efectuat prin agitarea unei soluții conținînd reactivul respectiv, timp de 24 ore, cu rășina schimbătoare de ioni la un agitator tip Wagner. Volumul soluției 200 cm³, cantitatea de rășină 50 mg (recal-

culată la stare uscată — la aer), granulația rășinii 0,85 + 0,60 mm. Rășinile livrate sub formă de clorură au fost prelucrate în condiții dinamice

Tabela 1

Adsorbția xantogenatului etilic de către anionitul AN-18

Concentrația inițială		Concentrația	Xantogenat adsorbit		Coeficientul
mg/l	mval/l	finală mg/l	mg	mval	de repartiție
6	0,0375	2,5	0,68	0,00425	2 600
9	0,056	3,5	1,1	0,0069	3 130
12,2	0,076	4,5	1,56	0,0098	3 500
21,5	0,13	3,5	3,6	0,0225	10 250
32	0,2	3,8	5,64	0,035	14 800
39	0,245	5,2	6,76	0,042	13 000
45	0,282	10	7,0	0,0437	7 000
50,6	0,32	11,75	7,55	0,047	6 400
69	0,40	29,0	8,0	0,05	2 750

Tabela 2

Adsorbția xantogenatului butilic de către anionitul AN-18

Concentrația inițială		Concentrația	Xantogenat adsorbit		Coeficientul
mg/l	mval/l	finală mg/l	mg	mval	de repartiție
6	0,32	2,6	0,5	0,00265	1 935
12	0,064	4,0	1,6	0,0085	4 000
24	0,128	5,8	3,64	0,0193	6 300
48	0,256	7,6	8,08	0,0425	11 250
60	0,32	16,0	8,80	0,046	5 500
72	0,375	26,5	9,1	0,0485	3 450
84	0,445	37,5	8,6	0,045	2 700
96	0,512	48	9,6	0,0508	2 000
108	0,575	58	10	0,052	1 720

Tabela 3

Adsorbția xantogenatului amilic de către anionitul AN-18

Concentrația inițială		Concentrația	Xantogenat adsorbit		Coeficientul
mg/l	mval/l	finală mg/l	mg	mval	de repartiție
6	0,031	3,6	0,48	0,0025	1 330
10	0,051	4,8	1,04	0,0052	2 180
14,4	0,073	6,0	1,68	0,0088	2 800
26,0	0,135	6,5	3,9	0,02	6 000
30,0	0,156	6,2	4,76	0,0245	7 690
43,0	0,22	12,7	6,06	0,032	4 800
48,5	0,255	14,2	6,86	0,035	4 100
68	0,35	26,0	8,4	0,043	3 200
97	0,5	53,0	8,8	0,045	1 660

cu o soluție 2 N NaOH pînă la dispariția ionului Cl^- din filtrat, apoi cu o soluție 2 N HCl, pentru îndepărtarea impurităților. Operația s-a

repetat de mai multe ori pînă la obținerea unor filtrate (atît acid cît și alcalin) incolore, dovadă că au fost eliminate din rășină toate impuri-

Tabela 4

Adsorbția xantogenatului butilic de către anionitul AV-17

Concentrația inițială		Concentrația finală mg/l	Xantogenat adsorbit		Coeficientul de repartiție
mg/l	mval/l		mg	mval	
6	0,032	3,54	0,492	0,0026	1 400
8,75	0,047	3,80	0,995	0,0053	2 640
15,0	0,08	4,10	2,18	0,0116	5 350
28,5	0,152	4,10	4,88	0,026	11 900
33,15	0,176	4,10	5,78	0,0305	14 000
41,0	0,217	4,35	6,33	0,0335	14 600
47,0	0,25	5,2	8,36	0,044	15 600
54,0	0,285	5,2	9,76	0,0525	18 700
64	0,34	5,8	11,64	0,062	20 000

tățile care ar fi putut afecta rezultatele. Ultima prelucrare s-a făcut cu hidroxid de sodiu 2N, pînă la obținerea în filtrat a unei concentrații de hidroxid egală cu cea inițială, lucru care dovedește că grupele funcționale ale ionitului au fost trecute integral sub forma OH^-. Rășina saturată astfel cu hidroxid a fost spălată cu apă distilată pînă la obținerea unui filtrat neutru, după care cantitatea stabilită de rășină a fost pusă în contact cu soluția de xantogenat la un agitator Wagner, $n = 60$ rot/min. Au fost folosite soluții cu diverse concentrații inițiale de reactiv, cantitatea de xantogenat adsorbită de către ionit determinîndu-se ca diferența între cantitatea lui în soluția inițială și cantitatea remanentă, după contactare. Rezultatele obținute sînt date în tabelele 1, 2, 3 și 4.

În figura 1 se poate vedea dependența în funcție de timp a coeficientului de repartiție a xantogenatului butilic pe anionitul AV-17 (puternic alcalin) și pe anionitul AN-18 (slab alcalin) prelucrați în modul expus mai sus.

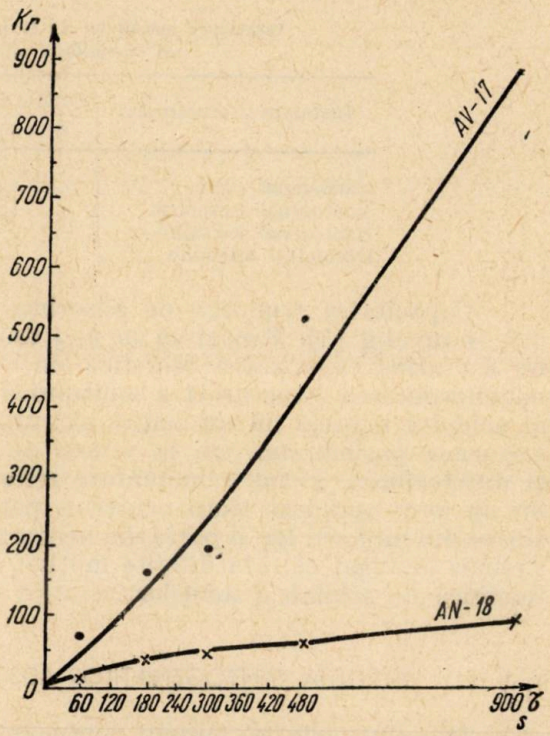


Fig. 1. — Coeficienții de repartiție ai xantogenatului butilic pe anioniții AV-17 (puternic alcalin) și AN-18 (slab alcalin).

2. CAPACITATEA DE SCHIMB A IONIȚILOR FAȚĂ DE REACTIVII DE FLOTAȚIE SULFHIDRILICI

Determinarea capacității de adsorbție a unor ioniți pentru reactivii sulfhidrilici de flotație s-a efectuat în condiții dinamice. Spre deosebire de altele, acest procedeu permite determinarea rapidă a capacității totale de schimb a ioniților [13]. În acest scop o soluție de xantogenat de concentrație dată a fost filtrată printr-o coloană de sticlă Ø 5 mm conținînd 3 g din ionitul respectiv (greutatea recalculată la starea uscată). Viteza de filtrare —5 ml/min. S-a determinat astfel capacitatea de adsorbție pînă la străpungere și pînă la saturare (capacitatea totală de schimb). S-a considerat că ionul xantogenic a străpuns coloana de ionit cînd concentrația lui în filtrat a fost egală cu 2% din concentrația lui în soluția inițială și s-a considerat că ionitul a fost saturat cu ioni xantogenici în momentul cînd concentrația acestor ioni în filtrat a devenit egală cu concentrația lor în soluția inițială. Rezultatele obținute pentru unii reactivi sulfhidrilici (xantogenați și aeroflotul xilenolic) sînt date mai jos.

Tabela 5

Capacitatea anionitului AV-17 pentru xantogenați și ditiofosfatul xilenolic

Denumirea reactivului	Pînă la străpungere mval/g	Pînă la saturare mval/g
Xantogenat etilic	1,30	1,38
Xantogenat i-propilic	1,56	2,2
Xantogenat n-butilic	1,59	2,34
Ditiofosfat xilenolic	0,5	0,82

Capacitatea teoretică de adsorbție a anionitului AV-17 este de 3,5—4 mval/g [5]. Faptul că în nici unul din cazurile date în tabela 5 nu s-a atins capacitatea teoretică de schimb se explică probabil prin neuniformitatea structurală a ionitului datorită căreia ionii relativ mari ai acidului organic nu au putut pătrunde în ionit. Nu este exclusă de asemenea posibilitatea că, la viteza de filtrare dată, ionii xantogenici și ditiofosforici, avînd o mobilitate redusă datorită dimensiunilor mari, nu au avut suficient timp pentru a pătrunde în ionit pînă la grupele active din mijlocul lor, o parte din aceste grupe rămînînd astfel neocupate. Trebuie adăugat că, din diferite motive, foarte rar se atinge capacitatea teoretică de schimb a ioniților.

3. ELUȚIA XANTOGENAȚILOR ADSORBIȚI DE CĂTRE IONIT

Desorbția (eluția) ionului xantogenic de pe rășină se poate efectua cu ajutorul soluției unui electrolit conținînd un anion cu afinitate apreciabilă față de rășina dată. În cazul ionilor xantogenici se exclude însă posi-

bilitatea eluției cu ajutorul unor soluții acide avînd pH < 3 deoarece în aceste soluții xantogenatul se descompune trecînd în dixantogenid.

Această reacție poate avea loc nu numai în soluție, după scoaterea ionului xantogenic din rășină, ci și în rășina însăși (datorită pătrunderii soluției acide în ionit în urma gonflării acestuia), fenomen care trebuie evitat întrucît formarea unei combinații neionice în faza rășină poate conduce la pierderea capacității ei de schimb, grupul dixantogenid fiind foarte greu de eluat. Practica a dovedit că otrăvirea rășinilor cu elemente în formă moleculară, de exemplu cu sulf sau SiO_2, constituie una din formele cele mai grave de otrăvire [9], [14]. Pentru a preveni aceasta s-a încercat eluția xantogenatului de pe rășină cu ajutorul unor soluții alcaline și neutre. Drept agenți de eluție au fost aleși hidroxidul de sodiu și clorura de sodiu, eficacitatea cărora a fost cercetată în soluții de diferite concentrații. Ambii reactivi s-au dovedit capabili să elueze xantogenatul de pe rășină, aceasta trecînd în urma ciclului de eluție sub forma de polibază (eluție de NaOH) sau clorură (eluție cu NaCl), deci într-una din formele ei inițiale

$$\overline{C_2H_5OCSSR} + NaOH = \overline{ROH} + C_2H_5OCSSNa$$

$$\overline{C_2H_5OCSSR} + NaCl = \overline{RCl} + C_2H_5OCSSNa.$$

Așa cum s-a arătat anterior, soluțiile de xantogenat obținute în urma eluției pot fi folosite cu succes pentru flotarea sulfurilor, lucru care dă un aspect economic pozitiv recuperării reactivilor de flotație din faza lichidă a tulburelii cu ajutorul ioniților [11].

Eluția xantogenaților de pe ioniți cu ajutorul soluției eluante de diferite concentrații a arătat că homologii acidului xantogenic au o comportare diferențială față de eluant în funcție de concentrația acestuia și anume : pe măsură ce se trece la un omolog superior eluția reactivului adsorbit decurge mai greu, necesitînd concentrații de eluant mai mari. Astfel, în timp ce pentru eluția totală a xantogenatului etilic concentrația clorurii de sodiu în eluant de 2% s-a dovedit întru totul suficientă, la aceste concentrații eluția xantogenatului propilic, butilic, amilic are loc parțial, ea scăzînd treptat o dată cu trecerea la homologul imediat superior. În figura 2 se dă dependența gradului de eluție a diferiților xantogenați în funcție de concentrația eluantului.

Necesitatea folosirii unor eluanți mai concentrați pentru desorbția xantogenaților superiori și greutățile întîlnite la eluarea acestora permit să se tragă concluzia că afinitatea rășinii pentru homologii acidului xantogenic crește o dată cu lungimea radicalului apolar al acestora. Acest fenomen se poate explica atît pe baza ipotezei lui Kunin — afinitatea ioniților este mai mare pentru ionul mai greu — cît și pe baza ipotezei lui Gregor — afinitatea crește o dată cu polarizabilitatea ionului, întrucît se știe că polarizabilitatea combinațiilor anorganice are caracter aditiv. Această coincidență, care confirmă din punct de vedere teoretic creșterea afinității ionilor xantogenici față de ionit, observată în practică, nu permite infirmarea uneia din cele două ipoteze ca nevalabilă, întrucît în cazul derivatelor xantogenice, ca și în foarte multe alte cazuri, polari-

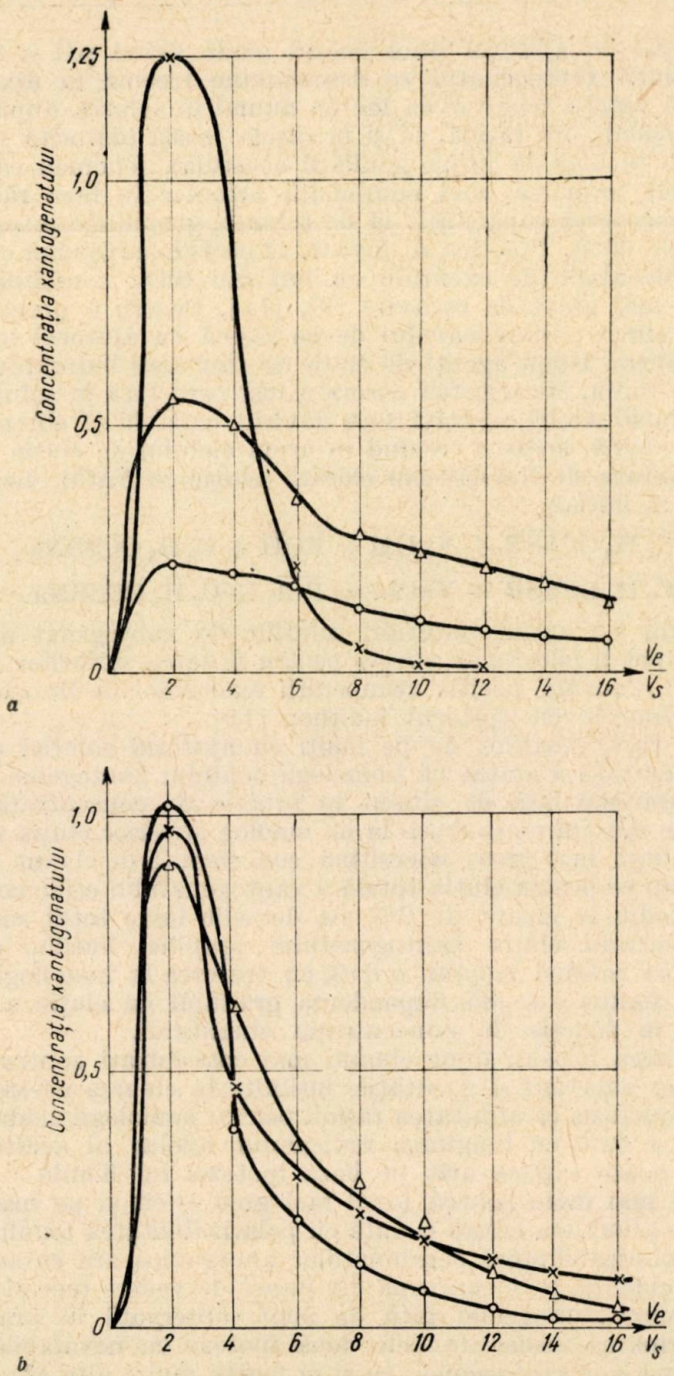


Fig. 2. — Eluția anionilor xantogenici de pe o rășină puternic alcalină cu ajutorul unor eluanți de diferite concentrații.
a) 2% NaCl *b*) 5% NaCl
× — xantat etil Δ — xantat propil o — xantat butil.

zabilitatea ionilor creşte odată cu greutatea lor. Se pare însă că adevărata cauză a varierii afinităţii este variaţia polarizabilităţii şi că, în cazul dat, greutatea moleculară este doar o formă de exprimare a acesteia.

O apreciere a afinităţii răşinii puternic alcaline faţă de homologii acidului xantogenic în lumina dependenţei acesteia de polarizabilitatea ionilor adsorbiţi s-a dat anterior [11]. Această apreciere, din lipsa unor date asupra valorii polarizabilităţii şi refracţiei xantogenaţilor, a avut însă un caracter mai mult calitativ. În momentul de faţă aceste date pot fi verificate cantitativ prin calcularea polarizabilităţii şi refracţiei homologilor xantogenici.

4. POLARIZABILITATEA DITIOCARBONAŢILOR

În cîmpul electric al grupelor active din interiorul răşinii ionii adsorbiţi polarizează în măsură diferită în funcţie de proprietăţile lor structurale. În cazul cînd în molecula iniţială centrele de greutate ale celor două sarcini electrice de semn diferit nu se suprapun, molecula are un dipolmoment constant, forţa de atracţie dintre ele determinîndu-se din legea lui Coulomb. Cînd asupra moleculei într-un cîmp electric acţionează două forţe, aceasta se „orientează", aranjîndu-se cu sarcina ei pozitivă spre sursa negativă a cîmpului şi cu sarcina ei negativă spre cea pozitivă. O încercare de aplicare a acestei teorii la cazul particular al comportării ionilor complecşi cianhidrici a fost efectuată de către Aveston [15]. În cazul cînd spaţiul între cele două sarcini electrice este ocupat de un mediu oarecare (nu vacuum ca în cazul legii lui Coulomb) forţa coulombiană de atracţie este mai mică decît în cazul vacuumului, ea fiind dată de relaţia $F = \frac{e^2}{\varepsilon r^2}$, unde ε este constanta dielectrică a substanţei ($\varepsilon > 1$). Legătura dintre constanta dielectrică şi polarizabilitate este dată de ecuaţia Clausius-Mossoti [12]

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N \alpha,$$

unde M este greutatea moleculară, d densitatea, N numărul lui Avogadro, α polarizabilitatea.

Sub acţiunea cîmpului electric exterior primii care-şi modifică comportarea sînt electronii, deformarea cauzată de ei conducînd la apariţia polarizabilităţii electronice. Deplasarea electronilor este mai mare cînd ei sînt legaţi mai puţin rigid, deci polarizabilitatea electronică este mai mare în cazul electronilor legaţi mai puţin rigid, cînd şi momentul indus este mai mare. În limitele temperaturii folosite în cazul schimbului ionic pe răşini polarizabilitatea electronică nu depinde practic de temperatură

$$M_{\text{ind}} = \alpha_{el} \cdot F.$$

În mod obişnuit sub acţiunea unui cîmp electric polarizează şi atomii sau grupele de atomi din interiorul moleculei. Polarizabilitatea

atomică este, de obicei, mică şi determinarea ei deosebit de dificilă (din indicele de refracţie în infraroşu). De aceea, în calcule, valoarea ei se ia egală cu 5% din polarizabilitatea electronică sau se neglijează, întrucît ea variază neînsemnat o dată cu mărirea radicalului hidrocarbonic [16],[17].

Aşa cum s-a amintit mai sus, sub acţiunea cîmpului electric molecula se „orientează" tinzînd să ocupe o poziţie în care energia ei potenţială este minimă. Polarizabilitatea de orientare, spre deosebire de polarizabilitatea electronică şi atomică, depinde de temperatură. Astfel, la temperaturi apropiate de 0° K cîmpul electric are o însemnătate preponderentă în orientarea moleculelor datorită faptului că mişcarea calorică a moleculelor este mică. La temperaturi mai ridicate însă, cîmpul electric nu mai poate face faţă haosului creat de mişcarea calorică. Polarizabilitatea de orientare, conform lui Debye, este obţinută din expresia

$$\alpha_{or} = \frac{\mu^2}{3KT},$$

unde α_{or} este polarizabilitatea de orientare, μ dipolmomentul, K constanta lui Boltzman şi T temperatura absolută. În cazul omologilor inferiori, la temperaturi constante, valoarea polarizabilităţii de orientare este constantă. Ea depinde, după cum se vede, de mărimea momentului care este probabil neînsemnată în cazul cîmpurilor electrice slabe ale ioniţilor.

Valoarea totală a polarizabilităţilor este dată deci de suma polarizabilităţilor electronică, atomică şi de orientare,

$$\alpha = \alpha_{el} + \alpha_{at} + \alpha_{or}.$$

Atunci

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N (\alpha_{el} + \alpha_{at} + \alpha_{or}).$$

Polarizabilitatea electronică poate fi determinată de indicele de refracţie (n) al substanţei conform formulei Lorentz-Lorentz [18]

$$\frac{n^2 - 1}{n + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N \alpha_{el} = R,$$

unde R este refracţia. Admiţînd că polarizabilitatea de orientare şi cea atomică sînt egale cu zero, Sîrkin şi Deatkina observă că ecuaţiile (1) şi (7) au aceeaşi valoare [16].

Valoarea polarizabilităţii electronice am calculat-o din refracţie,

$$\alpha_{el} = \frac{3}{4 \pi N} R.$$

Pe baza principiului activităţii refracţiei şi folosind valorile refracţiei pentru diferite legături, se poate calcula refracţia ionului etil-xantogenat

$$R_{ex} = 5 R_{C-H} + R_{C-C} + 2 R_{C-O} + R_{C=S} + R_{C-S}$$

iar pentru determinarea refracției omologului imediat superior este necesar să se calculeze refracția grupului CH_2

$$R_{CH_2} = 2\,R_{C-H} + R_{C-C}.$$

Valorile refracției pentru diversele legături au fost luate din datele lui Vogel, Cresswell, Jeffery și Leicester [19]—[21]

$$R_{C-H} = 1{,}676 \text{ cm}^3, \qquad R_{C-O} = 1{,}54 \text{ cm}^3,$$
$$R_{C-C} = 1{,}296 \text{ cm}^3, \qquad R_{C=S} = 11{,}91 \text{ cm}^3,$$
$$R_{C-S} = 4{,}61 \text{ cm}^3.$$

Atunci

$$R_{ex} = 29{,}276 \text{ cm}^3 \text{ și } R_{CH_2} = 4{,}648 \text{ cm}^3.$$

În acest caz polarizabilitatea electronică a xantogenatului etilic va avea valoarea

$$\alpha_{el} = \frac{3}{4\,\pi N} 29{,}276 = 1{,}160.01^{-23} \text{ cm}^3$$

iar pentru grupul CH_2

$$\alpha'_{el} = \frac{3}{4\,\pi N} 4{,}648 = 1{,}83\,.10^{-24} \text{ cm}^3.$$

În calcule s-a luat $N = 6{,}0235.10^{23}$.

Polarizabilitatea totală a ionului etil-xantogenat (neglijînd polarizabilitatea de orientare ca foarte mică) are atunci valoarea

$$\alpha = 1{,}05.\ \alpha_{el} = 1{,}218.10^{-23} \text{ cm}^3.$$

Pe baza faptului că polarizabilitatea și refracția omologilor au un caracter aditiv, pornind de la valorile obținute pentru polarizabilitatea omologului etil-xantogenat și pentru grupul CH_2 s-au calculat polarizabilitățile și refracția xantogenaților folosiți în mod curent ca reactivi colectori în flotație

Tabela 6

Xantogenat	Refracția cm³	Polarizabilitatea cm³ × 10⁺²³	
		electronică	totală
Etilic	29,276	1,160	1,2180
Propilic	33,924	1,343	1,4015
Butilic	38,572	1,526	1,6023
Amilic	43,220	1,709	1,7944

Se observă că refracția și polarizabilitatea ionilor xantogenici cresc concomitent cu lungimea radicalului apelar al omologului. Pentru exprimarea unei legități în funcție de acești doi parametri, de exemplu exprimarea afinității omologilor față de ioniți, poate fi aleasă fie refracția fie

polarizabilitatea, între ele existînd o relație de proporționalitate directă. În cele de mai jos afinitatea diferitelor derivate ale acidului xantogenic față de ioniți se exprimă în funcție de refracție, aceasta fiind mai ușor de determinat [22].

5. INFLUENȚA REFRACȚIEI ASUPRA AFINITĂȚII OMOLOGILOR XANTOGENICI FAȚĂ DE IONIȚI

Interpretarea rezultatelor adsorbției diverșilor xantogenați de către ioniți în lumina rezultatelor obținute în paragraful anterior scoate în evidență dependența liniară a afinității omologilor xantogenici față de ionit în funcție de refracția primilor și explică necesitatea folosirii unor eluanți mai puternici pentru îndepărtarea xantogenaților superiori din faza rășină.

Tabela 7

Xantogenat	Adsorbit după 5 min.	
	mg	mval 10^2
Etilic	1,25	1,00
Propilic	1,4	1,03
Butilic	1,6	1,08
Amilic	2,0	1,2

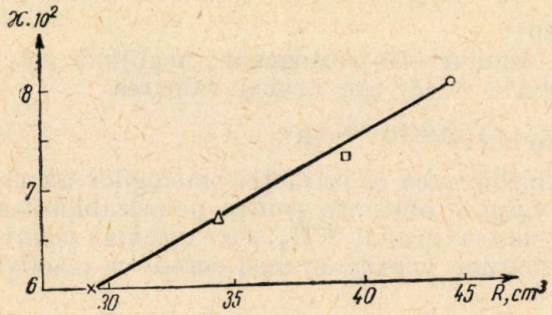


Fig. 3. — Afinitatea rășinii puternic alcaline față de anionii xantogenici în funcție de refracția acestora.

Experiențele au fost efectuate folosind rășina puternic alcalină Amberlite IRA -400 în forma Cl^- și soluții de xantogenat de concentrație 10^{-4}N. Contactarea s-a făcut în condiții statice $n = 60$ rot/min, agitîndu-se soluția cu 50 mg rășină. Întrucît în urma contactării pînă la atingerea echilibrului s-ar fi obținut datele cunoscute deja pentru capacități, durata contactării a fost stabilită egală cu 5 min, după care s-a determinat cantitatea de xantogenat adsorbit. Pentru a evita deformarea rezultatelor de către factori de natură cinetică au fost alese probe uniforme de rășină la granulația — 0,5 + 0,4 mesh. Rezultatele obținute se dau în tabela 7.

Notăm cu x raportul dintre grupele active din interiorul rășinii ocupate de către ionul xantogenic (q) și cantitatea totală de grupe active în rășină (c) la 5 minute după începerea experienței $x = q/c$. În acest caz este evident că la saturare teoretic $x = 1$.

Adsorbția xantogenaților de către anionitul Amberlite IRA-400 exprimată sub forma raportului dintre grupele active ocupate de către ionul xantogenic față de totalitatea grupelor active din ionit se dă în figura 3.

Din figura 3 reiese clar că o dată cu creșterea refracției anionului adsorbit crește și gradul de saturare a rășinii cu ionul dat. După cum se poate vedea, dependența între afinitatea rășinii față de ionul adsorbit și refracția ultimului are un caracter liniar.

ROLUL ENTROPIEI PARȚIALE MOLARE ASUPRA SELECTIVITĂȚII RĂȘINII

Recent a fost emisă ipoteza dependenței selectivității deci și a afinității rășinii față de ionul adsorbit în funcție de entropia parțială molară a acestuia din urmă (S_0). Wells și Everest, care au prezentat pentru prima oară această teorie la cel de-al 6-lea Congres Internațional pentru prepararea minereurilor care a avut loc la Cannes în mai — iunie 1963 [23], au enumerat anionii și cationii, întîlniți mai mult sau mai puțin frecvent în reacțiile de schimb ionic pe rășini, în funcție de valorile entropiei parțiale molare a lor. Conform părerii lor, aceste șiruri dau posibilitatea să se prevadă afinitatea diverșilor ioni pentru rășină. Trebuie menționat că prevederea afinității din compararea entropiilor molare parțiale este posibilă doar în cazul ionilor de aceeași valență și că valorile entropiei de hidratare sînt de preferat în comparație cu entropia parțială molară dar în literatură aceste valori se întîlnesc rar, în timp ce entropia parțială molară este cunoscută aproape pentru toți ionii. Autorii remarcă, de asemenea, că o creștere considerabilă a afinității este observată în cazul inversiunii cationilor simpli în complecși anionici sau cationici. Astfel complexul cationic $[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+}$ este de așteptat să aibă o afinitate deosebit de mare pentru rășini la fel ca și anionii complecși $Au(CN)_2^-$ și $CdCl_3^-$(23). Acești ioni complecși au însă și polarizabilitatea și refracția mare. Avem de-a face deci în aceste cazuri cu o verificare și confirmare reciprocă a celor două ipoteze — cea a refracției și cea a entropiei parțiale molare. O verificare mai detaliată și mai profundă a diferitelor cazuri particulare va putea stabili în ce măsură această nouă ipoteză poate explica afinitatea și selectivitatea rășinilor față de ioni. Deși savanții englezi nu aduc în susținerea tezei lor nici un rezultat experimental, este neîndoios că ipoteza dependenței afinității în reacțiile de dublu schimb ionic, pe rășini de entropia parțială molară, este deosebit de interesantă și merită să fie studiată cu cea mai mare atenție.

Primită la redacție la data de 12 septembrie 1963

BIBLIOGRAFIE

1. R. KUNIN, *Ion Exchange Resins*, 2nd ed., 1958; vezi și
   Р. КУНИН, Р. МАЙЕРС, *Ионообменные смолы*, И. Л. Москва, 1952.
2. GLUECKAUF, Proc. Roy. Soc., A, **214**, 207 (1952).
3. GREGOR, BELLE, MARCUS, J. Am. Chem. Soc., **77**, 2713 (1955).
4. И. Н. ПЛАКСИН, А. Ю. БЕЙЛИН, ДАН, **145**, *3* (1962).
5. К. М. САЛДАДЗЕ, А. Б. ПАШКОВ, В. С. ТИТОВ, *Ионообменные высокомолекулярные соединения*, Госхимиздат, М. 1960.

6. T. IONESCU, *Schimbători de ioni*, Ed. tehnică, Bucureşti, 1961.
7. R. STAMBERG, J. SEIDL, J. RAHM, J. Polymer. Sci., **31**, *122* (1958).
8. А. Б. ДАВАНКОВ, Е. Б. ЗОМБРОВСКАЯ, Известия ВУЗ, „Цветная Метуллургия", *3* (1959).
9. EVEREST, NAPIER, WELLS. *Lucrările celei de-a 2-a conferinţe de la Geneva pentru folosirea paşnică a energiei atomice, R/101.*
10. AVESTON, EVEREST, WELLS, J. Chem. Soc., Jan., *231* (1958).
11. I. N. PLAKSIN, S. A. TĂTARU, Rev. Min., *6* (1962).
12. И. Н. ПЛАКСИН, С. А. ТЭТАРУ, Известия ВУЗ, „Горный Журнал", *2* (1963).
13. * * * Ионный обмен и его применение, Из-во АН СССР, М (1959).
14. * * * *Uranium in South Africa, 1946—1956*, vol. 2, Johannesburg, 1958.
15. AVESTON, Bull. of the Inst. of. Min. and Met., oct (1960).
16. Я. К. СЫРКИН, М. Е. ДЯТКИНА, *Химическая связь и строение молекул*, Госхимиздат, (1946).
17. Г. ГИЛЬДЕБРАНД, *Растворимость неэлектролитов*, ГОНТИ, 1938.
18. С. С. БАЦАНОВ, *Структурная рефрактометрия*, Из-во МГУ, Москва, 1959.
19. A. VOGEL, W. CRESSWELL, G. JEFFERY, I. LEICESTER. Chem. and Ind., 358 (1950); 376 (1951); 19 (1953); 1045 (1954).
20. A. VOGEL, W. CRESSWELL, I. LEICESTER, J. Phys. Chem., *58*, 175 (1954).
21. A. VOGEL, W. CRESSWELL, G. JEFFERY, I. LEICESTER, J. Chem. Soc., 514 (1952).
22. И. Н. ПЛАКСИН, С. А. ТЭТАРУ, Известн АН СССР, *3* (1963).
23. D. A. EVEREST, R. A. WELLS, *Undeveloped potential use of ion-exchange in hydrometallurgy*. Raport la cel de-al 6-lea Congres internaţional de preparare a minereurilor, *10 D*, Cannes (1963).

ASPECTE ALE CINETICII ADSORBŢIEI XANTOGENAŢILOR DE CĂTRE IONIŢI

DE

SEVER TĂTARU

Proprietatea schimbătorilor de ioni naturali sau sintetici de a adsorbi reactivii ionici de flotaţie poate fi utilizată pentru reglarea compoziţiei chimice a fazei lichide a tulburelii de la flotaţie în scopul îmbunătăţirii selectivităţii procesului, pentru determinarea conţinutului precis de reactiv în tulbureală şi pentru adsorbţia reactivilor de flotaţie din apele reziduale ale fabricilor în scopul epurării acestora şi eventual a refolosirii reactivilor recuperaţi [1] — [4].

Una din problemele care prezintă interes din punct de vedere practic cît şi teoretic o constituie cinetica reacţiei eterogene de adsorbţie în urma căreia ionul xantogenic, x, trece din soluţie în faza răşină, care la rîndul ei eliberează în soluţie o cantitate echivalentă din contraionul cu care ea a fost încărcată iniţial,

$$\overline{RCl}_{(s)} + XK_{(l)} \rightleftarrows \overline{RX}_{(s)} + KCl_{(l)},$$

unde R este matriţa răşinii schimbătoare de anioni încărcată iniţial cu contraionul Cl. Indicii (s) şi (l) au fost folosiţi respectiv pentru fazele solidă şi lichidă. Determinarea vitezei de adsorbţie a ionului xantogenic de către ionit poate prezenta interes practic pentru compararea ei cu viteza de adsorbţie a aceluiaşi ion de către mineral în vederea aprecierii posibilităţii îndepărtării reactivului colector din faza lichidă a tulburelii. Problema prezintă însă şi un interes teoretic întrucît pînă în prezent părerile asupra reglării reacţiei de schimb ionic pe răşini de către cinetica reacţiei de schimb propriu-zise sau de către difuzia ionilor ce se schimbă sînt încă împărţite [5].

Este ştiut că o reacţie chimică heterogenă are loc doar în cazul cînd ea este precedată de difuzia continuă a substanţei sau substanţelor din faza lichidă spre suprafaţa substanţei solide care participă sau catalizează reacţia şi că în mod obligator trebuie să aibă loc difuzia în sens contrar a produselor reacţiei [6], [7].

Viteza procesului în întregime este determinată de viteza stadiului care decurge cu viteză minimă. În cazul cînd viteza reacției propriu-zise este mai mare decît viteza de difuzie, viteza întregului proces va fi dată de viteza de difuzie, iar în cazul cînd viteza reacției chimice este mai mică decît viteza de difuzie, viteza întregului proces va fi determinată de cinetica reacției chimice propriu-zise. Există, de asemenea, cazuri cînd viteza de difuzie și viteza reacției chimice sînt sensibil egale; în aceste cazuri procesul în funcție de condițiile alese, va fi controlat fie de cinetica reacției fie de difuzia ionilor spre locul de reacție.

Temperatura influențează atît difuzia cît și cinetica reacției. Ridicarea temperaturii cu 10°C mărește viteza de difuzie de 1,2 ori, iar viteza reacției chimice de 3—4 ori. Din această cauză micșorarea temperaturii conduce la reducerea îndeosebi a cineticii reacției chimice.

Greutățile apărute în studierea vitezei reacțiilor de schimb ionic pe rășini se explică probabil prin diversitatea și neuniformitatea structurală a ioniților folosiți de către diferiți autori. Faptul că în structura rășinilor schimbătoare de ioni se întîlnesc, în proporții diferite, două tipuri de substanțe : una activă din punct de vedere al schimbului ionic și substanța reticulară de legătură (cross-agent) influențează mult asupra rezultatelor obținute în studiul vitezei de schimb ionic pe rășini. O dată cu mărirea conținutului de substanță reticulară (de obicei divinil-benzol) în structura rășinii, viteza de difuzie a ionilor scade. Dimpotrivă mărirea conținutului de grupe active în structura rășinii în detrimentul substanței de reticulare conduce la mărirea vitezei de schimb, cazul limită constituindu-l ioniții fără substanță reticulară (ioniții lichizi) cînd reacția de schimb ionic decurge conform legilor cineticii reacțiilor omogene dintre substanțele în fază lichidă.

În mod obișnuit, procesul de schimb ionic între ionii mobili ai grupelor active din rășină și ionii de același semn din electrolit are loc rapid și în proiectarea instalațiilor de schimb ionic se ia o durată de la 3 la 10 min pentru asigurarea decurgerii integrale a reacției de schimb. În cazul cînd nu ar exista factori care să împiedice aceasta, reacția de schimb ar avea loc momentan. Printre factorii care împiedică decurgerea rapidă a reacției de schimb pe rășini, în primul rînd trebuie amintită difuzia ionilor electrolitului în interiorul granulei de rășină și difuzia contraionului din interiorul granulei spre suprafața ei și apoi în soluție.

Mecanismul reacției de schimb ionic pe rășini poate fi imaginat în felul următor : datorită concentrației ridicate a contraionului în rășină, prin contactarea acestuia cu soluția unui electrolit în care concentrația contraionilor este mai mică (de obicei zero), contraionii din rășină tind să difuzeze în soluție. Prin aceasta, grupele active ale rășinii, inițial neutre, primesc o sarcină datorită căreia, procesul de difuzie al contraionului din rășină spre soluție este frînat, iar pe de altă parte din soluție în ionit vor difuza ioni de un anumit semn și cu o anumită sarcină, în măsură să restabilească echilibrul electrostatic al sistemului. O dată cu aceasta se creează din nou condiții pentru difuziunea contraionilor din ionit spre soluție și procesul se repetă pînă la echilibrarea potențialelor chimice a

celor două faze. În aceste condiții, se poate imagina că reacția de schimb ionic pe rășină decurge în următoarele stadii :

1. Difuzia ionilor din soluție spre suprafața granulei de rășină;
2. Difuzia în interiorul rășinii de la suprafața ei spre grupele active;
3. Reacția de schimb ionic propriu-zisă, între contraionii rășinii și ionii ce au difuzat din soluție;
4. Difuzia contraionului schimbat spre suprafața rășinii;
5. Difuzia lui în soluție.

Se observă că stadiile 1—5 și 2—4 sînt identice avînd doar sens contrar. Reacția de schimb propriu-zisă (3) decurge stoechiometric, unele abateri explicîndu-se prin existența de fenomene însoțitoare (de exemplu, pătrunderea soluției electrolitului în interiorul rășinii, reducerea unor ioni adsorbiți pînă la forma moleculară cu eliberarea grupelor active ș.a.). Difuzia ionilor din electrolit în rășină este controlată de legile generale ale difuziei asupra căreia influențează gradul de reticulare a ionitului. Din această cauză, studiul difuziei unor anioni de mărime apreciabilă ca de exemplu omologii acidului ditiocarbonic (xantogenic) prezintă avantajul de a avea ca obiect ioni cu viteză de difuzie relativ mică, ceea ce permite determinarea destul de precisă a coeficienților de difuzie cu ajutorul unor procedee simple.

Partea experimentală. Determinarea coeficienților de difuzie ai diverșilor omologi ai acidului xantogenic s-a făcut cu folosirea anionitului puternic alcalin Amberlite IRA-400, un produs de polimerizare a stirolului, cu grupe active de trimetilamină, reticulat cu divinilbenzol (8%). Inițial, rășina a fost încărcată cu contraionul clor. Electrolitul a fost pregătit prin dizolvarea xantogenatului în apă distilată cu obținerea unei soluții cu o concentrație a ionului xantogenic de 10^{-4}N ceea ce corespunde, într-o primă aproximație, concentrației acestui ion în faza lichidă a tulburelii de la flotație. Rășina, în formă uscată, a fost supusă unei clasări volumetrice prin sitare, după care, porții a cîte 50 mg din fiecare clasă au fost contactate cu 200 cm^3 soluție de xantogenat timp de 5 min agitînd la o turație de $n = 60$ rot/min. Temperatura soluției a fost egală cu 18° C. După contactare în soluție s-a determinat conținutul remanent de xantogenat și prin diferență, cantitatea de xantogenat adsorbită.

În calculul coeficientului de difuzie al xantogenatului s-a admis că viteza de difuzie a ionului xantogenic spre grupele active ale ionitului este egală cu viteza de difuzie a contraionului Cl^- din interiorul rășinii spre soluție, viteza de difuzie a ambilor ioni fiind egală cu viteza de difuzie a celui mai încet dintre ei. Această viteză este dată de ecuația difuziei particulei sferice

$$\frac{\mathrm{d}qr}{\mathrm{d}t} = D\frac{\mathrm{d}^2qr}{\mathrm{d}x^2},$$

rezolvată de Barrer [10] prin introducerea factorului F

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^2}\exp\left(-\frac{D\pi^2n^2t}{x^2}\right),$$

unde $F = \frac{q_t}{q_\infty}$ — raportul dintre cantitatea de ioni ce au difuzat prin n straturi ale particulei sferice după o durată de timp de t sec, q_t și cantitatea de ioni adsorbiți în momentul stabilirii echilibrului între cele două faze q_∞;

D — coeficientul de difuzie, cm^2/s;

r — raza granulei, cm.

Boyd, Adamson și Myers [9] au elaborat tabele speciale pentru determinarea produsului Bt în funcție de valoarea găsită experimental pentru F. În acest caz $B = \frac{D\pi^2}{x^2}$, iar coeficentul de difuzie poate fi determinat din ecuația

$$D = \frac{Bt \cdot x^2}{t \cdot \pi^2},$$

unde, pentru clasa granulometrică dată

$$\frac{x^2}{t \cdot \pi^2} = \text{const.}$$

Tabela 1

Coeficienții de difuzie ai unor xantogenați în anionitul Amberlite IRA-400

Clasa granulometrică a ionitului mm	q_5 mg	$F = \frac{q_5}{q_\infty}$	$Bt \cdot 10^4$	D cm^2/s
xantogenat izo-propilic				
−1 +0,63	0,65	0,0255	6,0	$3,2.10^{-10}$
−0,63+0,5	1,00	0,0378	13,2	$3,7.10^{-10}$
−0,5 +0,4	1,40	0,0530	25,0	$4,0.10^{-10}$
−0,4 +0,3	1,65	0,0620	37,0	$4,0.10^{-10}$
−0,3 +0,2	2,40	0,0900	100,0	$4,8.10^{-10}$
xantogenat n-butilic				
−1 +0,63	1,01	0,036	11,20	$5,2.10^{-10}$
−0,63+0,5	1,40	0,050	21,83	$6,2.10^{-10}$
−0,5 +0,4	1,60	0,055	27,00	$4,4.10^{-10}$
−0,4 +0,3	1,87	0,065	43,50	$4,7.10^{-10}$
−0,3 +0,2	2,66	0,092	108,00	$5,2.10^{-10}$
xantogenat izo-amilic				
−1 +0,63	1,25	0,043	15,8	$7,9.10^{-10}$
−0,63+0,5	1,55	0,053	25,5	$7,2.10^{-10}$
−0,5 +0,4	2,00	0,069	52,6	$8,5.10^{-10}$
−0,4 +0,3	2,35	0,081	79,6	$8,3.10^{-10}$
−0,3 +0,2	2,75	0,095	114,6	$6,6.10^{-10}$

Valorile coeficientului de difuzie ai unor omologi xantogenici în anionitul Amberlite IRA-400 obținute în condițiile arătate mai sus, sînt date în tabela 1.

Așa cum se poate vedea din datele prezentate în tabela 1, coeficienții de difuzie ai omologului dat au o valoare constantă, în limitele preciziei determinării razei granulelor rășinii, indiferent de dimensiunile acesteia. În același timp cantitatea de ioni adsorbită de către rășini în 5 minute este inegală pentru diferitele clase granulometrice : ea crește o dată cu micșorarea dimensiunilor ionitului. Fenomenul trebuie interpretat, probabil, în felul următor : indiferent de mărimea suprafeței rășinii în contact cu soluția, creșterea în unitatea de timp a suprafeței rășinii prin care difuzează ionii xantogenici este constantă. Acest lucru permite să tragem concluzia, că difuzia limitează viteza de adsorbție a xantogenatului de către rășinile puternic alcaline.

Trebuie remarcat că, așa cum a reieșit din determinări, calcularea coeficienților de difuzie cu ajutorul tabelelor lui Boyd, Adamson și Myers conduce la rezultate precise pentru valori mici ale factorului F, în timp ce pentru cazurile cînd $F > 0{,}1$ dispersia rezultatelor este mai mare.

În scopul determinării coeficienților de difuzie ai ionului xantogenic în funcție de timp, în prima perioadă a saturării ionitului, s-a folosit soluție de xantogenat butilic 10^{-4}N care a fost pusă în contact cu anionitul AN-18 de granulația — 0,85 + 0,6 mm în condiții identice cu cele din experiența anterioară. Anionitul AN-18 este un anionit slab alcalin tot pe bază de polistirol, dar în care grupele active de trimetilamină au fost înlocuite cu grupe slab alcaline de dimetilamină. Rezultatele obținute sînt date în tabela 2.

Tabela 2

Coeficienții de difuzie ai xantogenatului butilic în anionitul AN-18, în funcție de durata de contactare

Durata de contactare s	Cantitatea de xantogenat adsorbit mg	D cm²/s
60	0,25	$8{,}2.10^{-10}$
180	0,50	$11 .10^{-10}$
300	0,60	$9{,}8.10^{-10}$
480	0,70	$8{,}2.10^{-10}$
900	1,05	$10{,}6.10^{-10}$

Se remarcă și în acest caz că, deși cantitatea de xantogenat adsorbită crește o dată cu durata de contactare a soluției cu rășină, coeficienții de difuzie ai xantogenatului în ionit au o valoare evident constantă pentru prima perioadă a reacției de schimb ionic. O dată cu apropierea de saturare a ionitului cu xantogenat, viteza de difuzie a acestuia scade datorită ocupării grupelor active din anionit cu contraioni xantogenici. Probabil însă că și după saturare are loc un schimb ionic între contraionii xantogenici adsorbiți de către rășină și cei din soluție [4]. Întrucît însă acest schimb al ionilor de același nume, nu conduce la variația concentrației xantogenatului în soluție, el nu poate fi sesizat cu ajutorul procedeelor obișnuite de analiză. Adăugarea de xantogenat conținînd un izotop radio-

activ, de exemplu S^{35}, după saturarea rășinii, ar putea dovedi existența unui asemenea schimb între ionii xantogenici din soluție și cei din rășină.

Difuzia ionilor în rășină este ușurată de gonflarea acestuia în contact cu soluțiile apoase. Mărirea concentrației soluției are un efect dublu asupra difuziei ionilor din soluție în ionit; pe de o parte concentrarea soluției conduce la comprimarea rășinii, lucru care frînează difuziunea ionilor în interiorul ei, pe de altă parte mărirea concentrației ionilor în soluție conduce, ca și în cazul general, la mărirea vitezei de difuzie a ionilor dintr-o fază într-alta. Boyd și colaboratori au determinat rolul difuziei externe și interne în cinetica schimbului ionic pe rășini, în funcție de concentrația soluției. Astfel în cazul soluțiilor în care concentrația electrolitului este de ordinul 0,1 M sau mai mare, viteza schimbului ionic este determinată de difuzia ionilor în interiorul rășinii, în cazul soluțiilor în care concentrația electrolitului este mai mică de 0,001 M viteza schimbului ionic este determinată de difuzia externă (în volumul soluției) iar în cazul concentrațiilor cuprinse 0,1 M și 0,001 M viteza schimbului ionic depinde atît de difuzia internă cît și de cea externă.

În determinarea influenței temperaturii asupra reacției de schimb ionic pe rășini apar o serie de greutăți legate de instabilitatea termică atît a xantogenaților cît și a ioniților. Se poate presupune însă că și în acest caz, ca și în cazurile generale ale reacțiilor eterogene, ridicarea temperaturii va conduce la mărirea cu precădere a vitezei reacției chimice propriu-zise, lucru care va mări decalajul între viteza reacției și difuzia ionilor.

Influența temperaturii asupra coeficienților de difuzie a unor ioni în ionit a fost studiată pentru cazul particular al difuziei ionilor prezenți în soluțiile industriale de la cianurație în rășina puternic alcalină Amberlite IRA-400. Concentrațiile acestor ioni în soluțiile respective au fost alese egale cu concentrația lor în soluțiile de cianură obținute în urma lești erii unei probe de minereu din zăcămîntul Baia de Arieș și anume : pentru ionul OH^- — 5.10^{-3}N KOH, pentru ionul CN^- — $2{,}25.10^{-3}$ N KCN, pentru ionul $Ag(CN)_2^-$ —1.10^{-3}. N $KAg(CN)_2$ iar pentru ionul $Fe(CN)_6^{4-}$ — —$2{,}25.10^{-3}$N. $K_4Fe(CN)_6$.

Experiențele au fost efectuate agitînd 200 ml soluție conținînd ionul respectiv la concentrația aleasă împreună cu 50 mg rășină puternic alcalină Amberlite IRA-400 cu diametrul granulei 0,45 mm timp de 5 minute, cu ajutorul unui agitator electromagnetic $n = 60$ rot/min. Temperatura soluției s-a reglat cu ajutorul unui ultratermostat între 15—55°C, limite impuse de stabilitatea termică a rășinii.

Înainte de a fi introdusă în vasul de reacție, rășina a fost menținută în apă distilată avînd aceeași temperatură ca și soluția care urma a fi cercetată. Acest lucru a prevenit varierea temperaturii în volumul soluției prin adăugarea rășinii, precum și obținerea unor erori datorită decurgerii reacției la suprafața rășinii la temperaturi diferite de cele indicate de termometru. Rezultatele experienței sînt prezentate în tabela 3.

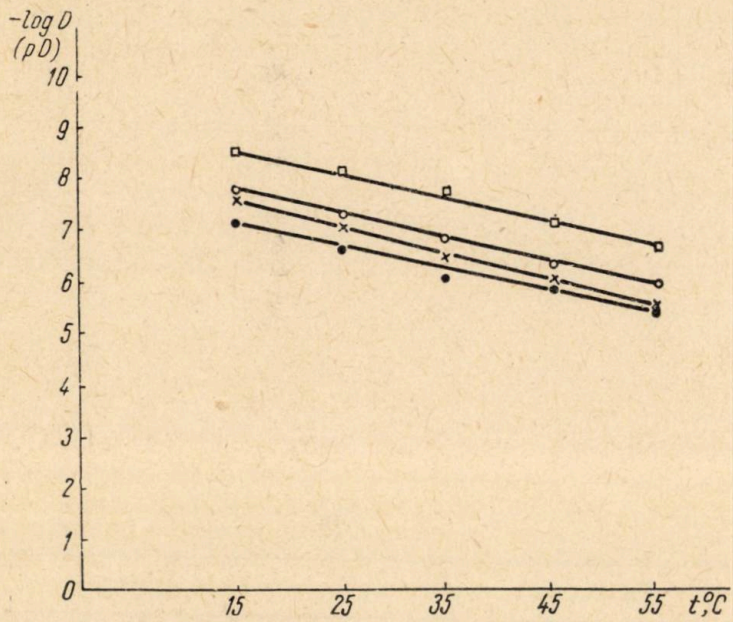
În figura 1 se prezintă grafic variația coeficienților de difuzie a ionilor cercetați, în funcție de temperatură care este notată pe ordonată, în timp ce pe abscisă s-a notat $pD = -\log D$ (minus logaritmul coeficientului de difuzie, în mod analog cu însemnările frecvent întîlnite pH și pK).

Tabela 3

Coeficienții de difuzie ai unor ioni din soluția de cianură în ionit în funcție de temperatură

Nr.	Temperatura °C	Coeficientul de difuzie D cm²/s			
		OH^-	CN^-	$Ag(CN)_2^-$	$Fe(CN)_6^{4-}$
1	15	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$4,07 \cdot 10^{-7}$	$6,49 \cdot 10^{-7}$	$3,55 \cdot 10^{-8}$
2	25	$6,49 \cdot 10^{-6}$	$1,33 \cdot 10^{-7}$	$2,34 \cdot 10^{-7}$	$1,52 \cdot 10^{-8}$
3	35	$1,115 \cdot 10^{-6}$	$3,03 \cdot 10^{-6}$	$7,1 \cdot 10^{-6}$	$5,25 \cdot 10^{-7}$
4	45	$7,75 \cdot 10^{-5}$	$1,24 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$1,58 \cdot 10^{-7}$
5	55	$2,72 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$1,02 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$

După cum se poate vedea din rezultatele prezentate în grafic și în tabelă, pe măsura creșterii temperaturii crește și valoarea coeficienților de difuzie. Ionul care difuzează cel mai rapid în condițiile alese este ionul



Influența temperaturii asupra coeficienților de difuzie ai diferiților ioni în anionitul Amberlite IRA-400 (d = 0,45 mm).

OH^- lucru care poate fi explicat prin dimensiunile sale mai mici, cît și prin gradientul concentrației sale mai mare. Urmează apoi în ordine ionii CN^-, $Ag(CN)_2^-$ și $Fe(CN)_6^{4-}$ succesiunea fiind aceeași pentru toate temperaturile încercate.

Primită la redacție la data de 12 septembrie 1963

BIBLIOGRAFIE

1. И. Н. Плаксин, С. А. Тэтару, Доклады Академии Наук СССР, **143**, *3* (1962).
2. И. Н. Плаксин, С. А. Тэтару, Известия ВУЗ, „Цветная Металлургия", *3* (1962).
3. I. N. Plaksin, S. A. Tătaru, Revista Minelor, *6* (1962).
4. И. Н. Плаксин, С. А. Тэтару, Цветные металлы, *6* (1963).
5. К. М. Салдадзе и др., *Ионообменные высокомолекулярные соединения*, Госхимиздат, 1960.
6. И. Н. Плаксин, Д. М. Юхтанов, *Гидрометаллургия*, Металлургиздат, 1949.
7. Г. М. Панченков, В. П. Лебедев, *Химическая кинетика и катализ*, Госхимиздат, Москва, 1961.
8. Б. Н. Ласкорин и др., *Ионообменные мембраны*, Госатомиздат, 1962.
9. Boyd, Adamson, Myers, J. Am. Chem. Soc., **69** (1947).
10. Р. Бэррер, *Диффузия в твердых телах*, И. Л., Москва, 1948.

STUDIUL INTERACŢIUNII UNOR REACTIVI DE FLOTAŢIE CU ELECTRODUL DE CUPRU, FOLOSIND SUBSTANŢE RADIOACTIVE

DE

M. GURAN

Cu toate cercetările numeroase, întreprinse mai ales în ultima vreme, una din problemele cele mai importante din teoria şi practica procesului de flotaţie, cum este interacţiunea reactivilor cu suprafaţa substanţelor minerale utile, nu a putut fi încă clarificată.

Pentru lămurirea acestei probleme de bază a procesului de flotaţie, au început să se folosească în prezent cele mai moderne metode de studiu cum sînt metodele : radiometrică (cu izotopi radioactivi), röntgenografică, electronografică, spectrografică în infraroşu etc., [1], [2], [3].

În cadrul cercetărilor procesului de flotaţie şi în special pentru stabilirea naturii şi structurii filmelor noilor compuşi de suprafaţă, ce apar prin interacţiunea reactivilor cu mineralele, un loc important îl ocupă metodele de studiu cu substanţe radioactive.

Dintre acestea, cele mai indicate pentru studiul adsorbţiei şi desorbţiei reactivilor la electrozi de metal, la electrozi minerali, sau la suprafaţa particulelor minerale sînt metoda radiometrică şi metoda radiografică.

În lucrarea de faţă se prezintă studiul adsorbţiei şi desorbţiei unor reactivi de flotaţie la suprafaţa electrozilor metalici, cu ajutorul metodelor radiometrice şi radiografice.

Existenţa unui vast material documentar în legătură cu folosirea metodelor clasice potenţiometrice, în studiul potenţialului de electrod [4], [5], [6] precum şi legătura care există, după N.A. Izgarîşev [7], între mărimea adsorbţiei şi potenţialul de electrod, conform relaţiei

$$EnF = f\left(\frac{H, S}{\Gamma}\right), \tag{1}$$

în care

H — energia de hidratare;

S — energia de scoatere a electronilor;

Γ — mărimea de adsorbție după ecuația lui Freundlich,

$$\Gamma = KC^{\frac{1}{n}},$$

au determinat ca într-o primă fază, cercetările să fie axate pe studiul interacțiunii reactivilor de flotație cu electrozi metalici, folosind substanțe radioactive, pentru clarificarea legăturii ce există între adsorbție și potențial.

Experimentările efectuate au urmărit ca—pe baza unor cercetări anterioare [8] în legătură cu influența concentrației diverșilor reactivi de flotație la potențialul de electrod—să contureze fenomenele de adsorbție și desorbție a unor reactivi de flotație la electrod, natura compușilor de adsorbție, modul lor de repartiție pe suprafețele respective, precum și modul cum este influențată adsorbția de variația potențialului de electrod.

Cu metoda radiometrică, încercările s-au efectuat la o instalație de tip „B-2". Ca material adsorbant s-a folosit un disc de cupru electrolitic cu diametrul de 15 mm și grosimea de 2 mm. În încercări, s-a folosit cazul simplu al procesului de adsorbție : adsorbția ionilor reactivului studiat, existenți în soluție, la suprafața discului metalic în condițiile unei agitații normale (400 rot/min). Volumul soluției pentru fiecare încercare a fost de 300 ml.

Soluția s-a pregătit din apă dublu distilată cu o concentrație determinată de reactiv sau reactivi, dintre care cel studiat a conținut atomi marcați.

Pentru studiul complet al fenomenului de adsorbție și desorbție a reactivilor de flotație la suprafața electrodului de cupru, s-au folosit în încercări următorii reactivi cu atomi marcați :

— în calitate de colector, xantat etil de potasiu cu izotop radioactiv S^{35} ; activitatea specifică 50 mC/g*) ; perioada de înjumătățire 87,1 zile ;

— în calitate de activant, sulfat de cupru, cu izotop radioactiv Cu^{64} ; activitatea specifică 500 mC/g ; perioada de înjumătățire 12,8 ore ;

— în calitate de depresant, cianura de potasiu, cu izotop radioactiv C^{14} ; activitatea specifică 11 mC/g ; perioada de înjumătățire 5 720 ani.

Reactivii sub formă de soluții, au fost pregătiți în concentrații obișnuite.

Eșantionul (discul) de cupru pregătit anterior, avînd suprafața bine curățată, s-a spălat cu alcool și s-a uscat în aer înaintea introducerii în soluția agitată. După prelucrarea eșantionului în soluția respectivă (avînd concentrația stabilită) și în timpul fixat, s-a scos din soluție, s-a uscat în aer (cu sau fără spălare cu o anumită cantitate de apă) și s-a măsurat apoi activitatea compusului nou format la suprafața lui.

Pentru încercarea următoare, eșantionul a fost din nou curățat, în așa fel încît activitatea măsurată nu a depășit activitatea de fond.

Pentru interpretarea rezultatelor obținute s-a folosit curba etalon de activitate a reactivului marcat, care a intrat în compoziția soluției

*) 1 mC (milicurie) = $1{,}10^{-3}$ Curie = $3{,}7.10^{-7}$ dezintegrări pe secundă.

(fig. 1), precum și relațiile următoare :

$$X_0 = \frac{K_0 A_P}{A_E}, \qquad [\text{mg}] \qquad (2)$$

$$\Gamma = \frac{K_1 X_0}{S_P}, \qquad [\text{mol/cm}^2] \qquad (3)$$

$$M = \frac{K_2 \cdot K_3 \cdot X_0}{S_E}, \qquad [\text{mol/cm}^2] \qquad (4)$$

$$n = M \cdot N \cdot S_M, \qquad - \qquad (5)$$

$$\delta = 2 \cdot n \cdot R_M, \qquad [\text{Å}] \qquad (6)$$

în care

X_0 — cantitatea compusului nou format în mg;
Γ — cantitatea ionului adsorbit pe cm² în moli;
M — cantitatea reactivului adsorbit sub forma compusului nou format pe cm² în moli;
n — numărul de straturi al compusului nou format pe cm²;
δ — grosimea filmului format la suprafață în Å;
A_P — activitatea preparatului, în impuls/min;
A_E — activitatea etalonului, în impuls/min;
S_P — suprafața preparatului (eșantionului) în cm²;
S_M — suprafața moleculei compusului format, în cm²;
R_M — raza moleculei compusului, în cm;
N — numărul lui Avogadro;
K_0 — coeficientul de trecere de la greutatea moleculară a reactivului studiat către greutatea moleculară a compusului nou format;
K_1 — coeficientul de trecere de la greutatea moleculară a compusului nou format către greutatea moleculară a ionului adsorbit;
K_2 — greutatea moleculară a compusului nou format;
K_3 — coeficient de adsorbție a cărui valoare este funcție de natura mediului adsorbant (pentru metale, după Plaxin, este egal cu 2,5).

Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelă și în figurile 2 și 3.

Încercările cu sulfat de cupru marcat în prezența ionilor de cianură arată că în soluție se formează ioni complecși activi de cupru de tipul $Cu(CN)_2^-$, care, acționînd cu ionii de cupru de la suprafața discului (electrodului), — conform ecuației (7) — formează pe suprafața discului un film de ecranizare compus din cianură simplă de cupru, care îngreunează contactul și adsorbția altor reactivi.

$$4Cu^* (CN)_2^- + 2Cu + H_2O + \frac{1}{2} O_2 = 2Cu(CN)_2^- + 4Cu^*CN + 2OH. \qquad (7)$$

După cum se vede din tabela 1, rezultatele obținute prin repetarea experienței cu sulfat de cupru simplu în prezența cianurei marcate sînt foarte asemănătoare, ceea ce face ca primele presupuneri să fie destul de întemeiate (fig. 2).

Variația adsorbției numărului de straturi și a grosimii filmelor la suprafața electrodului de cupru în funcție de concentrația reactivilor

Reactivul cu izotopi radioactivi	Curba	Reactivii experimentați	Concentrația mol/l	Adsorbția mol/cm²	Numărul de straturi pe cm²	Grosimea filmului Å
Cu^*SO_4	1	$KCN + 0{,}41.10^{-3}\ Cu^*SO_4$	$0{,}5\ .10^{-4}$	$34{,}8\ .10^{-10}$	13,4	48,3
			$1{,}25.10^{-4}$	$82{,}0\ .10^{-10}$	31,2	112,0
			$2{,}50.10^{-4}$	$120{,}0\ .10^{-10}$	45,5	163,0
	2	Cu^*SO_4	$0{,}41.10^{-3}$	Cu* nu se adsoarbe		
		KCN	$1{,}25.10^{-4}$			
		C_2H_5OGSSK	$5{,}10.10^{-4}$			
		Na_2SiO_3	$5{,}40.10^{-4}$			
		Na_2CO_3	$3{,}00.10^{-3}$			
KC^*N	1	$KC^*N + 0{,}41.10^{-3}\ CuSO_4$	$0{,}50.10^{-4}$	$29{,}8\ .10^{-10}$	11,35	41,00
			$1{,}25.10^{-4}$	$68{,}5\ .10^{-10}$	26,00	93,50
			$2{,}50.10^{-4}$	$87{,}0\ .10^{-10}$	33,05	120,00
	1	$C_2H_5OCSS^*K$	$5{,}18.10^{-5}$	$4{,}37.10^{-10}$	1,15	6,90
			$1{,}00.10^{-4}$	$5{,}92.10^{-10}$	1,58	9,50
			$2{,}10.10^{-4}$	$6{,}05.10^{-10}$	1,60	9,60
	2	$KCN + 5{,}18.10^{-5}\ C_2H_5OCSS^*K$	$0{,}25.10^{-4}$	$3{,}12.10^{-10}$	0,475	—
			$0{,}50.10^{-4}$	$2{,}80.10^{-10}$	0,745	—
			$1{,}25.10^{-4}$	$2{,}58.10^{-10}$	0,685	—
C_2H_5OC SS^*K	3	$CuSO_4 + 5{,}18.10^{-5}C_2H_5OCSS^*K$	$0{,}2\ .10^{-3}$	$21{,}8\ .10^{-10}$	5,76	34,50
			$0{,}4\ .10^{-3}$	$14{,}0\ .10^{-10}$	3,69	22,20
			$0{,}8\ .10^{-3}$	$7{,}8\ .10^{-10}$	2,05	12,30
	4	$Na_2CO_3 + 5{,}18.10^{-5}C_2H_5OCSS^*K$	$1{,}5\ .10^{-3}$	$3{,}76.10^{-10}$	1,00	6,00
			$3{,}0\ .10^{-3}$	$4{,}05.10^{-10}$	1,07	6,40
			$4{,}5\ .10^{-10}$	$4{,}40.10^{-10}$	1,16	6,95
	5	$H_2SO_4 + 5{,}18.10^{-5}C_2H_5OCSS^*K$	$0{,}67.10^{-3}$	$3{,}42.10^{-10}$	0,905	—
			$1{,}34.10^{-3}$	$2{,}18.10^{-10}$	0,58	—
			$2{,}68.10^{-3}$	$1{,}50.10^{-10}$	0,41	—

În ceea ce privește formarea ionilor complecși, de tipul $KCu(CN)_2$, încercările au arătat că pînă la o concentrație a cianurii de 50 g/t ($2{,}5.10^{-4}$ moli/l), ea nu are loc.

O altă serie de încercări cu sulfat de cupru marcat, s-a făcut nu numai în prezența ionilor de cianură, dar și în prezența ionilor altor reactivi

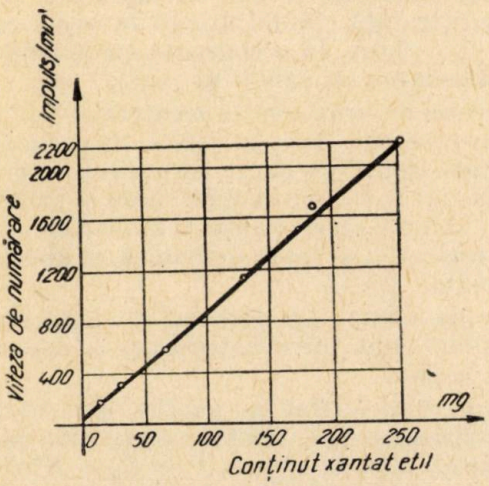


Fig. 1. — Activitatea de radiație a soluției în funcție de conținutul în mg de xantat etil „marcat".

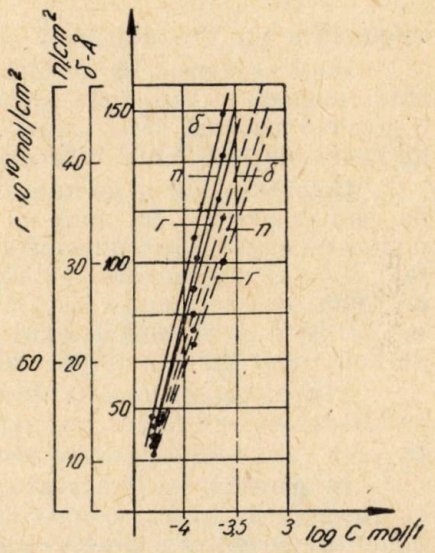


Fig. 2 — Absorbția (Γ), numărul de straturi (*n*) și grosimea (δ) filmului compusului de cupru în funcție de concentrația KCN

——— KCN + $4{,}1.10^{-4}$ Cu^*So_4 mol/l
– – – – – KC^*N + $4{,}1.10^{-4}$ $CuSO_4$ mol/l.

ca : xantat etil de potasiu, carbonat de sodiu și silicat de sodiu. În acest caz, ionii de Cu $(CN)^-_2$ nu se mai adsorb la suprafața metalului și aceasta se explică prin formarea ionilor complecși inactivi, datorită unei cantități mari de ioni de sodiu rezultați din disocierea Na_2CO_3 și Na_2SiO_3.

Adsorbția și desorbția ionilor de xantat a fost studiată în diferite condiții : numai cu xantat în soluție, cu xantat și cianură, cu xantat și sulfat de cupru, precum și în diferite condiții din punctul de vedere al valorii pH-ului (fig. 3). De aici rezultă că o dată cu creșterea concentrației ionilor de xantat (curba *1*), crește și adsorbția la suprafața discului.

Comparînd rezultatele obținute cu privire la variația adsorbției xantatului la electrodul de cupru cu datele privind variația potențialului de electrod la un electrod de cupru de aceeași puritate, și la aceleași concentrații ale xantatului, se constată că o dată cu creșterea adsorbției, potențialul de electrod începe să scadă, verificîndu-se în felul acesta relația (1) a lui Izgorîșev.

Acesta se explică prin aceea că o dată cu creşterea adsorbţiei la suprafaţa electrodului, are loc o schimbare a structurii de suprafaţă, care diferă din punctul de vedere al compoziţiei şi care formează un înveliş ce îngreuiază scoaterea electronilor din metal şi deci schimburile şi reacţiile respective.

În urma calculelor făcute şi menţionate prin datele din tabelă, rezultă că adsorbţia xantatului la suprafaţa cuprului are loc după ecuaţia empirică a lui Freundlich ($\Gamma = KC^{\frac{1}{n}}$).

Dacă se consideră că filmul de adsorbţie format la suprafaţa discului acoperă în întregime această suprafaţă, filmul atinge în acest caz o grosime maximă de aproximativ 9,5—9,6Å, la o concentraţie a ionilor de xantat de 1.10^{-4} mol/l (tabelă, încercarea cu xantat marcat).

Desorbţia ionilor de xantat creşte cu creşterea concentraţiei ionilor de cian (curba *2*). În afară de experienţele, care se referă la acţiunea ionilor de cian asupra filmelor de xantogenat de cupru formate la suprafaţa discului, s-au efectuat experimentări şi cu hidroxid de sodiu şi sulfură de sodiu, constatîndu-se că gradul acţiunii de desorbţie a ionilor de cian se găseşte între al celor de oxidril, care au o acţiune mai mică şi al celor de sulf, care au o acţiune mai mare.

Pentru fiecare reactiv desorbant folosit, s-a observat că indiferent de timpul acţiunii respective, există un anumit nivel determinat de desorbţie, sub care acesta nu mai poate acţiona.

În general, s-a constatat că adsorbţia ionilor de xantat din soluţii cu conţinut de ioni ai reactivilor depresanţi (ex. ionii de cian, pînă la o anumită concentraţie) are loc conform ecuaţiei de schimb, $\Gamma = \Gamma_0 - K\log C$.

Studiul influenţei ionilor activantului sulfat de cupru la adsorbţia ionilor de xantat s-a făcut ca şi în cazul desorbţiei cu xantat marcat şi cu sulfat de cupru simplu (curba *3*).

Rezultatele arată că la o creştere mică a concentraţiei ionilor de sulfat de cupru, adsorbţia ionilor de xantat scade în mod pronunţat.

Aceasta se explică prin faptul că o dată cu creşterea concentraţiei ionilor de cupru scade concentraţia ionilor de xantat întrucît aceştia din urmă sînt precipitaţi într-un complex greu solubil de xantat etil de cupru.

Este de remarcat aici, că nu s-a observat existenţa unei adsorbţii fizice a acestui complex la suprafaţa metalului.

Influenţa pH-ului asupra adsorbţiei ionilor de xantat a fost studiată în mediu bazic (curba *4*) şi în mediu acid (curba *5*). În mediu bazic, creat cu carbonat de sodiu simplu, adsorbţia ionilor de xantat creşte cu creşterea pH-ului, în timp ce în mediu acid, creat cu acid sulfuric simplu, adsorbţia scade accentuat cu creşterea pH-ului.

La o valoare a pH-ului mai mică de 3,5, adsorbţia xantatului nu mai apare de loc. Aceasta se explică prin aceea că în mediu puternic acid, xantatul se descompune.

Cu metoda radiografică, s-a urmărit studierea calităţii filmelor formate prin adsorbţie şi a modului de repartiţie a reactivilor la suprafaţa eşantionului. Încercările au fost efectuate după metodologia indicată

de Plaxin. În acest caz, mediul adsorbant (eșantionul) s-a pregătit tot sub forma unui disc de cupru electrolitic, însă de dimensiuni mult mai mari (diametrul de 45 mm și grosimea de 5 mm).

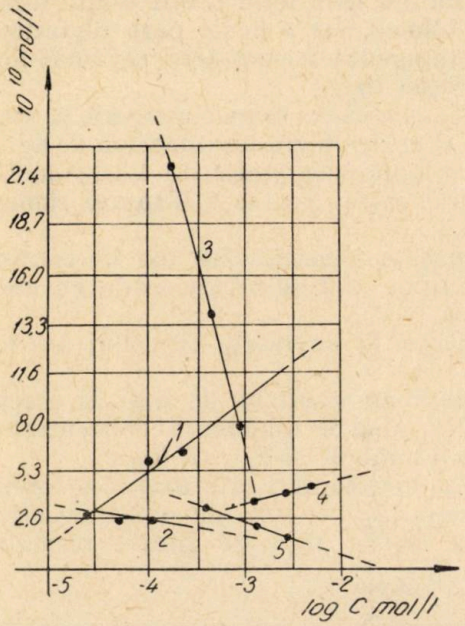


Fig. 3. — Adsorbția etil xantatului în funcție de concentrație și de acțiunea altor reactivi.

1 – $C_2H_5OCSS^*K$; *2* – KCN + 5,18.10⁻⁵ mol/l $C_2H_5OCSS^*K$; *3* – $CuSO_4$ + 5,18.10⁻⁵ mol/l $C_2H_5OCSS^*K$; *4* – Na_2CO_3 + 5,18.10⁻⁵ mol/l $C_2H_5OCSS^*K$; *5* – H_2SO_4 + 5,18.10⁻⁵ mol/l $C_2H_5OCSS^*K$.

Soluțiile de xantat etil de potasiu cu atomi marcați în care a fost prelucrat au avut următoarele concentrații:

$5{,}18.10^{-5}$mol/l; 1.10^{-4} mol/l și $2{,}1.10^{-4}$mol/l.

După un contact de două minute cu soluția agitată, discul a fost spălat cu apă distilată și uscat la aer în condiții absolut identice pentru toată seria de încercări. Timpul de expunere a fost stabilit prin încercări, la 24 de ore. Cele trei autoradiografii obținute sînt prezentate în figura 4(*a*,*b*,*c*).

Prin studierea acestor trei autoradiografii se observă unele fenomene principale și anume:

— adsorbția crește cu creșterea concentrației de ioni de xantat din soluție. Luminozitatea ultimei autoradiografii (*c*) este mult mai intensă, întrucît ea a fost obținută prin prelucrarea eșantionului într-o soluție cu o concentrație de 4 ori mai mare decît prima încercare și respectiv de două ori mai mare de cît a doua;

— adsorbția xantatului la eșantionul de cupru are loc în două stadii. Acest fenomen a fost observat după încercări repetate și după spălări și măsurători succesive.

În primul stadiu, se formează xantatul de cupru pe cele mai active părți ale suprafeței și în special pe muchii. Această fază este caracteristică adsorbției chimice și are un grad de răspîndire extrem de neuniform la suprafața electrodului. Al doilea stadiu este caracteristic adsorbției fizice — filmul de adsorbție format, este mai puțin stabil și mai uniform repartizat la suprafața de adsorbție. El a fost identificat cu ajutorul măsurătorilor de activitate și al spălărilor succesive.

CONCLUZII

Cu ajutorul substanțelor radioactive folosite pentru studiul adsorbției și desorbției, s-au putut stabili condițiile în care are loc adsorbția ionilor de xantat la suprafața electrodului de cupru.

1. Creşterea adsorbţiei ionilor de xantat la electrodul de cupru conduce la o scădere a potenţialului de electrod.

2. Filmul de adsorbţie ce se formează la suprafaţa electrodului de cupru prin adsorbţia ionilor de xantat este format din două faze: prima este caracteristică adsorbţiei chimice, iar a doua, care reprezintă după părerea noastră un film de dixantogenat format prin acţiunea forţelor Van der Waals, este faza adsorbţiei fizice.

3. Dacă se socoteşte că filmul de adsorbţie format acoperă în mod uniform toată suprafaţa, în acest caz, el atinge o grosime maximă de aproximativ 9,5—9,6 Å, la o concentraţie a ionilor de xantat de 1.10^{-4} mol/l, după care, indiferent de creşterea concentraţiei, grosimea filmului rămîne constantă.

4. Adsorbţia xantatului la suprafaţa cuprului are loc în condiţii bune în mediu bazic, în timp ce în mediu acid adsorbţia scade cu creşterea concentraţiei ionilor de hidrogen.

5. Curba de adsorbţie a xantatului la suprafaţa cuprului are loc conform ecuaţiei lui Freundlich.

6. Adsorbţia xantatului din soluţii cu conţinut de ioni ai reactivilor depresanţi (exemplu ionii de CN^-, pînă la o anumită concentraţie) are loc conform ecuaţiei adsorbţiei de schimb $\Gamma = \Gamma_0 - K \log C$.

7. Gradul desorbţiei compusului nou format prin acţiunea ionilor de xantat cu suprafaţa cuprului creşte la folosirea diverşilor reactivi, în următoarea ordine de activitate a ionilor faţă de filmul respectiv

$$OH^- \rightarrow CN^- \rightarrow S^{-2}$$

8. Pentru fiecare din reactivii folosiţi la studiul desorbţiei xantatului, s-a observat că există un anumit nivel determinat de desorbţie sub care nu mai poate acţiona.

Primită la redacţie la data de 1 noiembrie 1963.

BIBLIOGRAFIE

1. И. Н. Плаксин, М. Д. Ивановский, Сб. МИЦМ, Металлургиздат, *125* (1955).
2. М. Гуран, С. И. Полькин, Г. А. Хан, *Изучение состава пленок, образующихся при взаимодействии ксантогената с электродом.* Изв. ВУЗ-ЦМ, *1* (1961).
3. Чен Де-мин, Полькин С. И., Солнышкин В. И., *Влияние предварительной обработки колумбита на его адсорбционные и флотационные свойства.* Изв. ВУЗ-ЦМ, *2* (1963).
4. А. Н. Фрумкин и друг., *Кинетика электродных процессов.* Издательство Московского Университета, 1952.
5. П. А. Ребиндер, *Физико-химия флотационных процессов.* ГОНТИ, Москва, 1933.
6. А. А. Калмаков, *Использование золотого электрода как индикаторного на некоторые флотореагенты.* Изв. Вузов Ц. М., *2* (1960).
7. Г. А. Изгарышев, *Курс теоретической физико-химии.* Госхимиздат, Москва, 1951.
8. M. Guran, St. cerc. metalurg., **VIII**, *1*, 65—73, (1963).

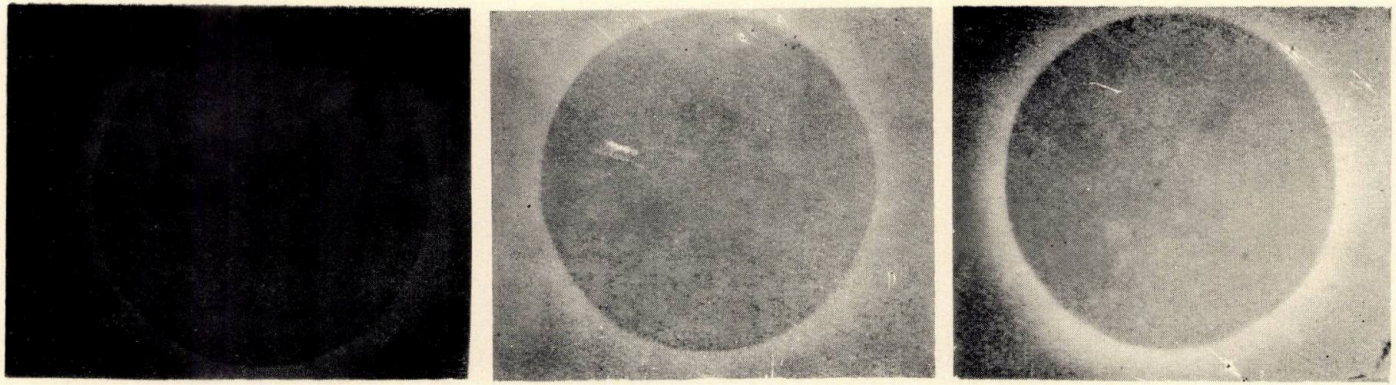


Fig. 4. — Autoradiografiile obținute prin prelucrarea discului de cupru în soluții de etil xantat marcat.
a) $5{,}18.10^{-5}$ mol/l $C_2H_5OCSS^*K$; *b*) $1{,}0.10^{-4}$ mol/l $C_2H_5OCSS^*K$, *c*) $2.1.10^{-4}$ mol/l $C_2H_5OCSS^*K$.

INFLUENŢA UNOR OXIZI ASUPRA AMESTECURILOR DE FORMARE ŞI DE MIEZURI EFECTUATE CU BENTONITE INDIGENE

DE

E. COHN şi C. BRĂTESCU

Într-o lucrare anterioară [1], în care s-a studiat efectul unor acizi, baze şi săruri asupra bentonitei de Valea Chioarului, s-a menţionat în treacăt şi acţiunea silicei amorfe (SiO_2) asupra caracteristicilor mecanice ale amestecurilor de formare respective.

Amintim că grupa mineralelor montmorilonitice considerate a avea compoziţie chimică $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2\ nH_2O$ sau $Al_2O_3 3SiO_2\ nH_2O$ (pentru grupa mineralelor aluminoase) [2] au în realitate o compoziţie destul de complexă care poate varia mult nu numai de la zăcămînt la zăcămînt, dar chiar şi în cazul aceleiaşi cariere. Această diferenţă, de compoziţie şi de structură mineralogică, duce la diferenţierile calitative atît de mari care se întîlnesc în cazul bentonitelor. În tabela 1 se dau componenţii chimici principali ai unor bentonite indigene şi străine.

Tabela 1

Provenienţa	SiO_2 %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	CaO %	MgO %	$Na_2O + K_2O$ %	Tipul	Bibliografie
Wyoming S.U.A.	62,52	22,45	3,89	0,75	2,46	3,00	sodic	[3]
Gorb U.R.S.S.	54,30	24,56	5,36	1,38	0,47	0,40	calcic	[4]
Ogianlinsk U.R.S.S.	71,12	21,15	1,91	1,60	2,51	4,20	sodic	[4]
Valea Chioarului R.P.R.	63,30	15,90	1,40	1,30	2,60	2,50	sodic	[3]
Satu-Mare R.P.R.	55,30	17,10	2,80	2,50	1,90	0,90	calcic	U.M.A.S.
Gura-Sada R.P.R.	61,40	15,90	2,10	2,20	0,80	1,20	calcic	U.M.A.S.

Din tabela 1 rezultă că oxizii care se găsesc în cantităţi mai mari în bentonite sînt următorii : SiO_2, CaO, MgO, Al_2O_3 şi Fe_2O_3.

Se cunoaşte capacitatea bentonitelor de a reacţiona cu unele substanţe prin schimbul unor ioni existenţi cu alţii, proveniţi din substanţele cu care se acţionează, cu modificarea caracteristicilor electrocinetice corespunzătoare.

În lucrarea de faţă, ne-am propus să urmărim acţiunea oxizilor sus amintiţi asupra amestecurilor de formare cu bentonite sodice (Valea Chioarului) şi cu bentonite calcice (Satu-Mare).

CIFRA BENTONITICĂ şi pH-ul

Pentru determinarea influenţei oxizilor de Si, Al, Mg, Ca şi Fe asupra cifrei bentonitice, s-au efectuat determinări în condiţiile recomandate de STAS nr. 3624-52, înlocuind însă adaosul de MgO cu ceilalţi oxizi. În tabela 2 se dau cifrele bentonitice obţinute.

Tabela 2

Tipul bentonitei	Cifra bentonitică fără adaos	Cifra bentonitică cu 10% adaos de oxid				
		SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	Fe_2O_3
Valea Chioarului	10,2	10,2	10,2	95	95	10,2
Satu-Mare	21,8	21,8	21,8	46,6	46,6	21,8

După cum se constată, în stare iniţială valorile cifrelor bentonitice sînt mai mari la bentonitele calcice (Satu-Mare) decît la cele sodice (Valea Chioarului). Adaosurile de SiO_2, Al_2O_3 şi Fe_2O_3 nu schimbă valorile obţinute, în timp ce după tratarea cu oxizii de calciu şi magneziu, la bentonita calcică se înregistrează o ridicare a cifrei bentonitice, iar la cea sodică, printr-o creştere bruscă, se ajunge aproape la o gelificare totală.

Ştiind că oxizii respectivi au o influenţă diferită asupra pH-ului şi că valorile diverse ale acestuia ar putea influenţa cifrele bentonitice obţinute la probele de mai sus, s-au efectuat determinări ale pH-ului la aceste probe. Rezultatele obţinute sînt arătate în tabela 3.

Tabela 3

Tipul bentonitei	pH la probele fără adaos	pH-ul la probele cu 10% adaos de oxid				
		SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	Fe_2O_3
Valea Chioarului	7,8	7,8	7,8	10,5	11	7,8
Satu-Mare	5,5	5,5	5,5	9,5	9,5	5,5

Pentru a constata dacă modificarea cifrei bentonitice este o consecinţă a acţiunii substanţelor adăugate (deci a modificării complexului ionogen prin absorbţia ionilor de Si^{4+}, Mg^{2+} din soluţia respectivă) sau a schimbării de pH, s-au efectuat următoarele probe:

Probele efectuate cu bentonită de Valea Chioarului fără adaos şi cu aceeaşi bentonită cu adaos de SiO_2, s-au alcalinizat pînă la un pH de

10,5—11 cu NaOH, KOH, şi CO_3Na_2, obţinîndu-se o creştere a cifrei bentonitice pînă la 95%.

O creştere în acelaşi sens, dar ceva mai redusă, s-a observat şi în cazul bentonitei de Satu-Mare cînd probele s-au alcalinizat pînă la un pH de 10,5—11.

Coborîrea pH-ului pînă la 2—2,5 la probele cu bentonită de Valea Chioarului şi Satu-Mare prin acidulare cu acid acetic şi acid clorhidric au dus, de asemenea, la creşteri ale cifrelor bentonitice.

Rezultatele obţinute, aşa cum se vede din figura 1, arată că sedimentarea maximă se află la extremele scării pH-ului, în timp ce valorile minime se găsesc în jurul punctului de neutralizare adică a pH-ului 7.

Rezultă deci că cifra bentonitică nu este influenţată de oxizii introduşi, ci depinde direct de valoarea pH-ului, care este schimbată o dată cu adăugarea oxizilor menţionaţi.

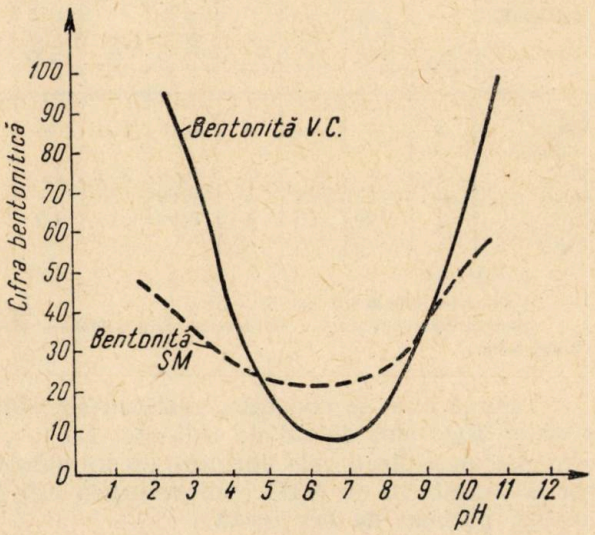


Fig. 1. — Modificarea cifrei bentonitice în funcţie de valoarea pH-ului la bentonita de Valea Chioarului şi de Satu-Mare.

Faţă de rezultatele obţinute, se poate afirma că singura raţiune pentru ca determinarea cifrei bentonitice să rămînă între probele care caracterizează bentonitele ar fi aceea că ea constituie metoda cea mai simplă pentru a cunoaşte dacă bentonita analizată este sodică sau calcică.

Bentonitele sodice tratate cu MgO sau cu altă bază, care ridică pH-ul la valori de ordinul 10—11, dau cifre coloidale mari, în timp ce cele calcice, la aceleaşi cantităţi de oxid de magneziu vor înregistra o creştere mai mică a sedimentării respective.

INFLUENŢA OXIZILOR ASUPRA NISIPURILOR DE TURNĂTORIE

Pentru a delimita acţiunea oxizilor asupra amestecurilor de formare cu bentonită, s-a verificat mai întîi acţiunea acestora asupra nisipului de turnătorie fără a se adăuga bentonită. S-a utilizat nisip spălat de Aghireş. Nisipul umezit pînă la consistenţa normală a amestecului de formare are o oarecare legătură care însă nu poate fi măsurată fiind prea mică.

În urma tratării cu oxizi de siliciu, magneziu, calciu, aluminiu şi fier, au rezultat unele creşteri ale rezistenţei la compresiune, arătate în tabela 4.

Tabela 4

Oxidul adăugat	2% oxid			4% oxid					6% oxid				
	crud			crud			uscat		crud			uscat	
	apă %	compr. kgf/cm²	perm.	apă %	compr. kgf/cm²	perm.	compr. kgf/cm²	perm.	apă %	compr. kgf/cm²	perm.	compr. kgf/cm²	perm.
SiO_2 amorf	3	—	—	4	0,18	120	—	—	6	0,24	110	4,5	125
Al_2O_3	3	—	—	5	0,05	200	1,3	—	6	0,07	180	1,3	—
MgO	3	0,12	125	5	0,19	120	—	—	7	0,47	110	3,3	120
CaO	3	0,05	150	5	0,09	155	1,2	—	7	0,23	155	1,5	—
Fe_2O_3	—	—	—	—	—	—	—	—	3	0,06	210	—	—

NOTĂ

Uscarea s-a făcut la 150° timp de 2 ore.

Bioxidul de siliciu amorf a fost preparat prin acidularea unei soluţii diluate de silicat de sodiu, spălare şi uscare lentă.

După cum se constată, rezistenţele obţinute cu adaosurile de SiO_2, CaO şi MgO sînt destul de ridicate. La 6% adaos de SiO_2 sau CaO ele sînt mai mari decît cele obţinute cu un adaos similar de argilă caolinoasă, iar la amestecul cu MgO compresiunea este egală cu cea obţinută cu un acelaşi procent de bentonită.

În literatură [5], este semnalat faptul că se obţine o oarecare rezistenţă la compresiune chiar numai la umezirea nisipurilor de turnătorie.

Această rezistenţă este explicată prin existenţa la suprafaţa granulelor de nisip a unui strat de SiO_2 fin, parţial solubil în apă, cu care formează geluri cu proprietăţi liante. Grosimea acestui strat a fost apreciată la 0,03 microni, iar cantitatea de SiO_2 solubil, existentă într-un amestec, va fi cu atît mai mare cu cît granulele de nisip vor fi mai mici.

Unii autori [5] presupun că s-ar forma ioni Si^{4+} slab polarizabili în stratul superficial al granulelor de cuarţ. Aceşti ioni sînt înconjuraţi de molecule de apă care disociindu-se pun în libertate ioni OH^-. Tendinţa ionilor Si^{4+} de a se lega cu ionii OH^- duce la imobilizarea învelişurilor de apă din jurul granulelor de cuarţ şi în acelaşi timp la apariţia gelurilor.

Ionii de hidrogen liberaţi la disocierea apei reacţionează cu alte molecule de apă formînd ionii de hidroniu (H_3O^+).

Această ipoteză se bazează pe posibilitatea apariţiei ionilor de Si^{4+} care ar rezulta în urma dizolvării parţiale a SiO_2 în apă.

Noi considerăm însă că la dizolvarea SiO_2 este puţin probabil să se formeze ioni de Si^{4+} deoarece SiO_2 acţionează ca anhidridă acidă formînd acid silicic

$$SiO_2 + 2H_2O \longrightarrow Si(OH)_4$$

Acidul silicic format se disociază sub forma

$$Si(OH)_4 \rightleftharpoons SiO_4^{4-} + 4\ H^+$$

Se formează deci ioni de (SiO_4^{4-}) nu de Si^{4+}. Totodată, ionii de hidrogen puşi astfel în libertate pot reacţiona cu apa, dînd posibilitatea apariţiei în soluţie a ionilor de hidroniu

$$H^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+$$

Ionii de H_3O încărcaţi pozitiv ridică aciditatea amestecurilor, ceea ce se constată în practică şi influenţează prin legături electrostatice mobilitatea apei, mărind rezistenţa la compresiune a amestecurilor crude.

Pe de altă parte, dacă disocierea acidului silicic s-ar petrece conform schemei $Si(OH)_4 \rightleftharpoons Si^{4+} + 4OH^-$, ceea ce este foarte puţin probabil, ar trebui ca pH-ul amestecului să capete valori mai mari, tinzînd spre o bazicitate mai ridicată datorită ionilor OH^-, fapt care nu se constată experimental.

La adăugarea SiO_2 amorf în nisipurile cuarţoase umezite, ridicarea de compresiune remarcată este datorită creşterii cantităţii de gel apărute ca urmare a imobilităţii învelişurilor de apă şi a forţelor electrostatice ce apar în prezenţa ionilor formaţi.

În cazul utilizării oxidului de magneziu şi a oxidului de calciu, aceştia se hidrolizează conform schemei

$$MgO + H_2O \longrightarrow Mg(OH)_2$$
$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$$

În mediu apos, hidroxizii formaţi se disociază

$$Mg(OH)_2 \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2\ OH^-$$
$$Ca(OH)_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2\ OH^-$$

Ionii puşi astfel în libertate exercită unii asupra altora forţe de atracţie electrostatică, datorită cărora se micşorează atît mobilitatea lor cît şi cea a straturilor de apă existente pe suprafaţa granulelor de nisip, ceea ce duce la o creştere apreciabilă a rezistenţei la compresiune a amestecurilor.

La creşterea concentraţiei acestor substanţe, se produc un număr şi mai mare de ioni, distanţa medie dintre ioni descreşte şi fiecare ion suferă într-o măsură mai mare influenţa forţelor electrostatice de atracţie a ionilor vecini, ceea ce duce la creşterea rezistenţei la compresiune.

Se observă însă că oxidul de calciu se hidrolizează mai uşor ca acela de magneziu iar rezistenţele obţinute la amestecurile cu acest oxid sînt inferioare celor obţinute cu oxid de magneziu, ceea ce nu se explică numai prin aplicarea ipotezei de mai sus.

În cazul utilizării oxidului de aluminiu se formează de asemenea $Al(OH)_3$, dar acest compus nu se disociază în apă [6]. Absenţa ionilor OH^- duce la o slabă interacţiune ionică, ceea ce se constată prin obţinerea unor rezistenţe scăzute la probele efectuate cu Al_2O_3.

Din cele arătate mai sus se poate afirma că valorile rezistenţelor la compresiune obţinute, depind de prezenţa anumitor ioni încărcaţi

pozitiv sau negativ care se fixează pe suprafața granulelor de nisip, influențînd mobilitatea straturilor de apă pe de o parte, iar pe de alta prin crearea unor forțe de atracție interionice.

Evident că pentru a se cunoaște mai amănunțit fenomenele ce se petrec și pentru verificarea ipotezei propuse, sînt necesare studii mai minuțioase asupra acestei probleme.

INFLUENȚA OXIZILOR ASUPRA AMESTECURILOR CU BENTONITĂ

La amestecurile cu 5% bentonită (de Valea Chioarului și Satu-Mare) s-au adăugat diferite procente de oxizi, probele efectuîndu-se în condiții de laborator. S-a utilizat nisip de Aghireș spălat. Malaxarea s-a efectuat

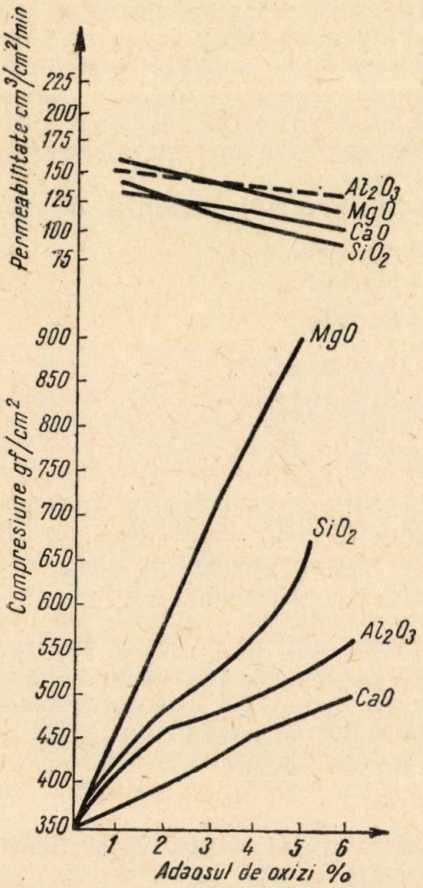


Fig. 2. — Compresiunea și permeabilitatea amestecurilor de nisip de Aghireș și bentonită de Valea Chioarului, cu adaosuri în procente diferite de oxizi de Mg, Si, Al și Ca.

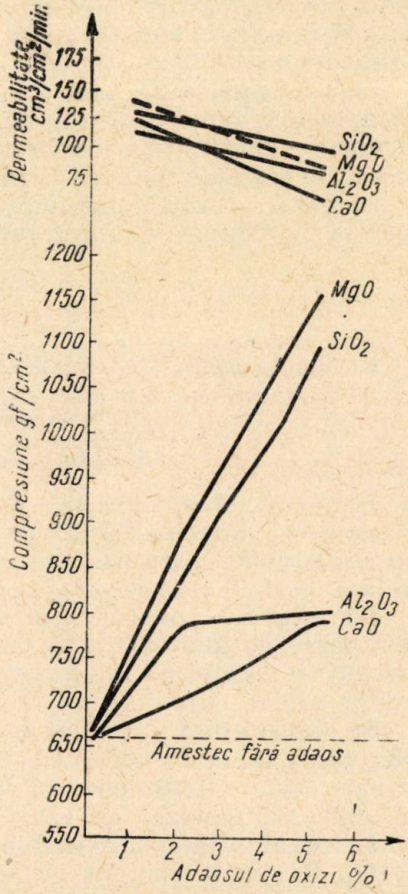


Fig. 3. — Compresiunea și permeabilitatea amestecurilor de nisip de Aghireș și bentonită de Satu-Mare cu adaosuri în procente diferite de oxizi de Mg, Si, Al și Ca.

timp de 1 minut pentru componentele uscate şi 7 minute după adăugarea apei. Oxizii s-au adăugat între 1—6% faţă de greutatea totală a amestecului. Cantităţile de apă au variat în funcţie de natura şi proporţiile oxizilor introduşi în amestec.

Rezultatele obţinute pentru probele efectuate la crud sînt arătate în figura 2 pentru bentonita de Valea Chioarului şi în figura 3 pentru cea de Satu-Mare.

După cum se constată, cele mai ridicate rezistenţe au fost obţinute la probele efectuate cu adaosuri de MgO şi SiO_2 amorf.

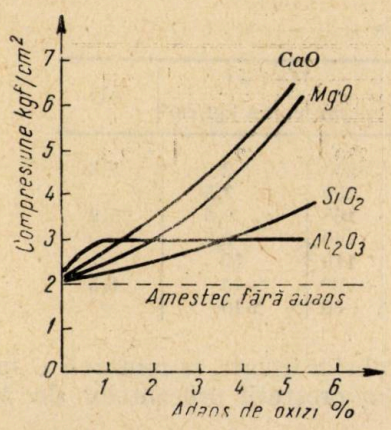


Fig. 4. — Compresiunea după uscare a amestecurilor de nisip de Aghireş şi bentonită de Valea Chioarului cu diferite adaosuri de oxizi.

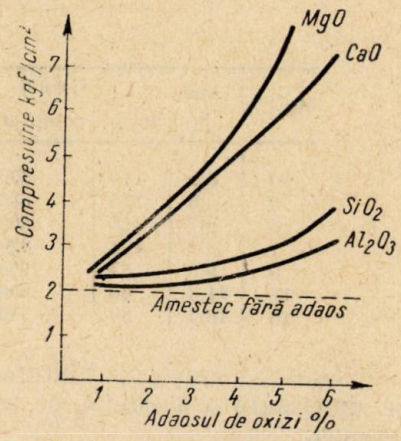


Fig. 5. — Compresiunea după uscare a amestecurilor de nisip de Aghireş şi bentonită de Satu-Mare cu diferite adaosuri de oxizi.

În cazul oxidului de magneziu, rezistenţa la compresiune creşte pentru fiecare procent de oxid cu aproximativ 100 gf/cm².

La probele uscate la 150°C timp de 2 ore, s-au obţinut rezistenţele la compresiune arătate în figurile 4 (pentru Valea Chioarului) şi 5 (pentru Satu-Mare).

Se constată că amestecurile cu MgO şi CaO prezintă rezistenţele cele mai mari.

ACŢIUNEA OXIDULUI DE MAGNEZIU INDUSTRIAL

Faţă de rezultatele obţinute cu adaosurile de oxid de magneziu, am considerat necesară efectuarea unor probe cu variaţii mai largi ale procentelor de oxid, folosindu-se oxid de magneziu industrial.

Probele s-au efectuat în condiţii similare, cu nisip de Aghireş şi 5% bentonită de Valea Chioarului.

Rezultatele obţinute sînt redate în tabela 5.

Se poate constata că valorile maxime ale rezistenței la compresiune pe crud se găsesc între 5—9% adaos de MgO. Sub 5% și peste 9% rezistențele descresc progresiv.

Permeabilitatea scade proporțional cu creșterea procentelor de oxid și apă adăugate. Compresiunea la uscat și pH-ul prezintă o creștere continuă în funcție directă de procentele de MgO.

Apa adăugată pentru a obține un amestec cu plasticitate apropiată de cea utilizată în turnătorie a crescut în funcție de cantitățile de MgO introduse.

Tabela 5

MgO %	Apă %	Crud		Uscat		pH
		perm.	comp. gf/cm²	perm.	comp. kgf/cm²	
0	3,5	170	350	230	2	7,6
3	5,5	135	580	200	3,5	—
5	6,7	115	800	160	9,5	7,9
7	8	105	820	140	9,5	—
9	9,3	65	900	110	10	—
12	11,3	60	800	90	>10	8,5
15	16,7	60	750	80	>10	—

În ceea ce privește friabilitatea probelor uscate, se remarcă o îmbunătățire simțitoare a acesteia, pe măsura creșterii procentelor de MgO în amestecuri.

COMPORTAREA AMESTECURILOR CU OXID DE MAGNEZIU ÎN TIMP

Pentru a verifica modificările rezistenței la compresiune și pierderilor de umiditate în timp, s-au efectuat o serie de probe cu 5% bentonită de pe Valea Chioarului cu și fără MgO (5%). Valorile găsite sînt cuprinse în tabela 6.

Tabela 6

Amestec fără MgO			Amestec cu MgO = 5%		
ore	apă %	compr. kgf/cm²	ore	apă %	compr. kgf/cm²
după 0 ore	4	0,370	după 0 ore	6	0,900
„ 1 „	2,5	0,420	„ 1 „	5	1,350
„ 2 „	1,9	0,430	„ 2 „	4	1,720
„ 3 „	1,3	0,520	„ 3 „	3,5	2,000
„ 4 „	1,0	0,430	„ 4 „	3	1,900

După cum se observă, în cazul utilizării oxidului de magneziu valoarea compresiunii se dublează după 3—4 ore, iar scăderea umidității este mai mică decît în cazul amestecului efectuat numai cu bentonită.

În cazul amestecurilor cu bentonită acţiunea oxizilor este probabil asemănătoare cu cea din probele efectuate pe amestecuri fără bentonită, creîndu-se interacţiuni ionice, suficient de ridicate, pentru a se produce o imobilizare a apei existente în amestecuri.

Aceste interacţiuni ionice sînt mai mari la amestecurile cu bentonită deoarece, după cum se ştie, o serie de ioni sînt puşi în libertate şi de bentonita însăşi în contact cu apa. Natura şi cantitatea acestor ioni variază în funcţie de originea şi tipul bentonitelor utilizate.

De asemenea, în prezenţa oxizilor întrebuinţaţi, se produc în mod cert reacţiuni de schimb ionic între ionii eliberaţi de bentonita în contact cu apa şi ionii formaţi de oxizii respectivi, modificîndu-se structura şi compoziţia chimică a bentonitelor.

În aceste amestecuri se petrec deci două tipuri de procese principale şi anume : interacţiunea ionilor şi reacţiile de schimb ionic cu ionii bentonitelor.

Aceste acţiuni în unele cazuri se pot însuma, provocînd ridicări de compresiune importante, iar în altele se pot compensa între ele, obţinîndu-se valori mai reduse ale rezistenţei.

Probele efectuate la intervale diferite de timp după malaxare arată că prin pierderea de apă adsorbită, se micşorează distanţele între ioni, accentuîndu-se imobilitatea straturilor de apă rămase în amestec, ceea ce duce a creşteri importante ale rezistenţei amestecurilor.

CONCLUZII

În lucrare se prezintă cîteva din rezultatele unui studiu de laborator, al cărui scop iniţial privea numai încercarea de a găsi activanţi noi pentru amestecurile de formare cu o sensibilitate mai mică şi în special cu o metodologie de lucru mai simplă decît cea aplicată în cazul utilizării activanţilor obişnuiţi (ne referim la hidroxidul şi carbonatul de sodiu).

Rezultatele obţinute ne-au îndreptat însă atenţia asupra posibilităţilor deosebite pe care le oferă adăugarea unor procente mici de oxizi şi în special de oxid de magneziu în cazul unor amestecuri de miezuri. Este vorba de miezurile crude, avînd o rezistenţă mare după cîteva ore de întărire în aer, apoi de dublul efect al oxidului de magneziu (şi al altor oxizi) asupra amestecurilor şi miezurilor cu silicat de sodiu şi anume de creşterea rezistenţei la crud, pe de o parte, şi de mărirea considerabilă a posibilităţilor de demulare a miezurilor, pe de altă parte.

De asemenea, posibilităţile pe care oxidul de magneziu le oferă în cazul miezurilor cu întărire chimică, atît pentru formarea în cutii de miezuri calde cît şi la întărirea în aer, sînt deosebit de interesante.

Rezultatele acestor încercări vor fi arătate într-o altă lucrare.

Primită la redacţie la data de 13 august 1963.

BIBLIOGRAFIE

1. E. COHN, C. BRĂTESCU, L. SOFRONI, *Contribuţie la studiul amestecurilor de formare cu bentonită Valea Chioarului*. Metalurgia şi construcţii de maşini, *12* (1960).
2. I. DERIBERE, B. ESME., *La bentonite*. Ed. Dunod, Paris, 1951.
3. O. BOLGIU, A. DUMITRESCU, *Contribuţie la studiul termic al mineralelor din roci*. St. cerc. metalurg., *1—2* (1957).
4. A.A. GORSKOV, *Bentonitele din R. S. S. Ucraineană*. Turnătoria, *4* (1958).
5. D. S. WILIAMS, *Factorii care influenţează calitatea amestecurilor de formare*. Turnătoria, *7* (1961).
6. C. D. NENIŢESCU, *Chimie generală*. Bucureşti, 1949.

ASUPRA STADIULUI DEZVOLTĂRII METODELOR DE VIZUALIZARE ULTRASONICĂ

DE

E. BECKER[1]) şi H. D. TIETZ

1. BAZELE TEHNICII CONTROLULUI ULTRASONIC

Prin controlul ultrasonic, se pot evidenţia locurile defecte din interiorul materialului de examinat, pe baza variaţiei proprietăţilor acustice faţă de locul sănătos. Frecvenţa ridicată a undelor, care pentru metalele uzuale este cuprinsă între 0,25 şi 14 MHz, provoacă în piesă un cîmp acustic dirijat astfel încît permite localizarea unui defect.

În secţiunea limită dintre material şi defect apare o reflexie a undelor sonice. Partea reflectată din amplitudinea presiunii sonice alternante se determină, pentru o undă plană, cu expresia

$$R = \frac{\rho_2 v_2 - \rho_2 v_1}{\rho_2 v_2 + \rho_1 v_1}, \qquad (1)$$

unde ρ este densitatea şi v viteza de propagare a undei sonice. Indicii caracterizează cele două medii limitrofe. Produsul ρv este cunoscut sub numele de impedanţa undelor sonice. Factorul de reflexie în secţiunea limită oţel-aer este de aproximativ 100%.

Dacă într-un material se determină factorul de reflexie a unui strat de aer, rezultă că la o frecvenţă de 5 MHz straturile de aer mai mari de 10^{-5} mm reflectă aproape în întregime undele ultrasonice. Astfel există posibilitatea detectării fisurilor fine, cu condiţia ca mărimea lor în direcţie transversală să fie cel puţin egală cu lungimea undei în materialul examinat, deoarece în caz contrar — datorită fenomenului de difracţie — evidenţierea lor devine imposibilă.

---

[1]) E. Becker. Institutul de tehnologie şi încercări de materiale din Magdeburg (R.D.G.).

În cadrul controlului ultrasonic al materialelor se deosebesc după L. Bergmann [1] patru metode de bază : metoda prin transsonorizare, metoda prin impuls-ecou, metoda prin rezonanţă şi metoda de vizualizare acustico-optică.

2. METODA TRANSSONORIZĂRII

Sokolov [2] a descoperit în 1929 că defectele din materiale împiedică propagarea undelor sonore. Plecînd de la această constatare s-a dezvoltat pînă la urmă metoda prin transsonorizare, cea mai veche metodă de examinare ultrasonică. Aici, emiţătorul şi receptorul sînt montaţi coaxial, faţă în faţă pe diferite părţi ale piesei. În timp ce emiţătorul transformă — pe baza efectului piezoelectric invers — energia electrică în energie sonică, receptorul transformă energia sonică — pe baza efectului piezoelectric direct — în energie electrică. Drept mediu de transformare se foloseşte de obicei cuarţul sau titanatul de bariu.

Tensiunea de înaltă frecvenţă ce apare la receptor este proporţională cu amplitudinea presiunii sonice alternative. Ea este condusă la un amplificator şi apoi transmisă unui instrument indicator. Tensiunea este cu atît mai redusă cu cît defectul este mai mare în raport cu secţiunea cîmpului

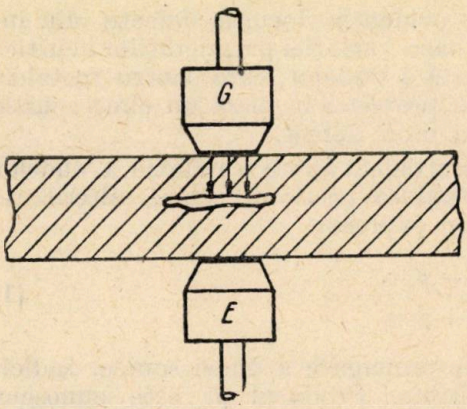


Fig. 1. — Schema de aplicare a sondei în cazul metodei de examinare prin transsonorizare (după J. Matauschek [3]).

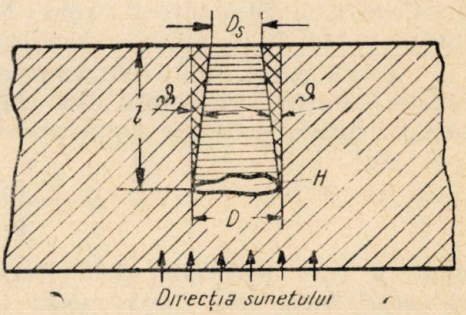


Fig. 2. — Secţiune printr-o piesă cu defecte (după L. Bergmann [1]).

sonic din piesa examinată. Indicaţiile însă depind de calitatea cuplării dintre emiţător, respectiv receptor şi piesă. Atenuarea datorită materialului însuşi poate fi neglijată în general, deoarece este vorba de o metodă comparativă, adică instrumentul indicator se reglează astfel încît într-un loc fără defecte de material să indice deviaţia maximă.

În vederea detectării bune a defectelor mici se utilizează sonde cu diametrul mic, cu ajutorul cărora se obţine un cîmp sonic de diametru mic. La marginea defectului apar însă fenomene de difracţie. Da-

torită îngustării umbrei sonice în spatele defectului, scade — în cazul indicării prin palpare punctiformă — diametrul D al spațiului gol H în raport cu diametrul umbrei D_s la o distanță l dintre defect și receptor

$$D_s = D - 2l \operatorname{tg} \delta, \tag{2}$$

unde unghiul δ se calculează din relația

$$\sin \delta = 1{,}22 \frac{\lambda}{D}, \tag{3}$$

λ fiind lungimea de undă ultrasonică în piesă.

Din aceste considerații se poate recunoaște ușor că metoda descrisă se pretează numai pentru piese de grosime mică. Din ecuațiile (2) și (3) rezultă că diametrul minim al unui defect teoretic încă detectabil în oțel, la o distanță între defect și receptor de 15 mm utilizînd o frecvență de 3 MHz, este de 8 mm [4]. În practică însă, detectabilitatea defectelor este mai redusă, datorită variației calității cuplării dintre sondă și piesă.

Metoda transsonorizării este simplă din punct de vedere al aplicării și evaluării, permițînd doar specificarea „utilizabil" sau „neutilizabil" la piesa examinată. Formele defectelor pot fi stabilite numai în cazul cînd mărimea lor depășește mult secțiunea cîmpului sonic. De asemenea, nu se poate indica în general profunzimea defectului.

3. METODA PRIN IMPULS-ECOU

Metoda prin impuls-ecou se aseamănă în principiu cu sondarea adîncimii mărilor prin metoda ultrasonică cu ecou. Ea constă în emiterea în intervale scurte a unor impulsuri ultrasonice (ceva mai lungi de 2μs) în piesa de examinat cu ajutorul unui transductor electroacustic. Cînd aceste impulsuri cad peste un defect de material, ele sînt mai mult sau mai puțin reflectate, întorcîndu-se mai devreme la receptor decît ecoul provenit de la capătul piesei. Deseori este suficientă o singură sondă pentru emitere și recepționare lucrînd alternativ.

Ecourile sînt reproduse pe ecranul unui tub catodic sub formă de vîrfuri, distanța lor pe orizontală față de impulsul emis fiind proporțională cu timpul necesar trecerii prin probă. Înălțimea lor este proporțională cu amplitudinea presiunii sonice alternante recepționate.

Această metodă de examinare prezintă avantajul că permite detectarea defectelor dintr-o singură parte a piesei, putîndu-se stabili totodată și poziția lor în adîncime.

De asemenea, metoda prin impuls-ecou este considerabil mai sensibilă decît cea a transsonorizării. Un defect care reflectă 5% din energia sonică poate fi detectat cu siguranță prin această metodă, în timp ce la metoda transsonorizării cele 95% din energia sonică care este lăsată să treacă nu poate fi diferențiată de variațiile datorită calității cuplării.

Defectele mici situate imediat sub suprafața de examinare nu pot fi recunoscute între impulsul emis și primul ecou de fund deoarece ecoul,

de la distanțe așa mici, ajunge la sondă în timpul în care aceasta lucrează încă ca emițător, respectiv blocînd amplificatorul nu poate încă provoca apariția vreunui semnal de ecou pe ecran. Domeniul în care nu pot fi indicate defectele poartă denumirea de zonă moartă. Aceasta depinde de frecvența de examinare și oscilează la aparatele industriale obișnuite între 5 și 10 mm. Acest dezavantaj poate fi compensat prin examinarea piesei de pe suprafața cealaltă prin intercalarea unui adaos, prin evaluarea în domeniul dintre primul și al doilea semnal al ecoului de fund de pe ecran, cît și prin observarea înălțimii ecoului de fund (la cuplare constantă).

Evaluarea reflectogramelor cu semnale normale reclamă o experiență serioasă din partea examinatorului. În primul rînd se nasc dificultăți în stabilirea mărimii defectelor, deoarece orientarea și forma defectului are o mare influență. Înregistrarea înălțimii ecoului defectului pe ecran în cazul sondei stabile nu este suficientă pentru a putea face afirmații asupra formei și naturii defectului. Din acest motiv, trebuie observate variațiile înălțimii ecoului la deplasarea sondei de-a lungul suprafeței de examinat.

În vederea ușurării evaluării privind forma și natura defectului, s-au dezvoltat diferite metode de înregistrare și sondare [5], [6], [7], denumite — după J. Matauschek [3] — tot metode prin impuls-ecou. La înregistrările imaginii *B*, abscisa ecranului corespunde lungimii traseului de examinare, iar ordonata, grosimii piesei. Deviația orizontală a fasciculului de electroni în tubul catodic se produce sincron cu mișcarea sondei, în timp ce perioada de trecere prin material este corespunzătoare deviației verticale.

Indicațiile asupra defectului privesc atît profunzimea față de suprafața de sondare cît și dimensiunile lui laterale. După acest principiu lucrează așa-zisele metode ale secțiunii oscilante și ale secțiunii rotative.

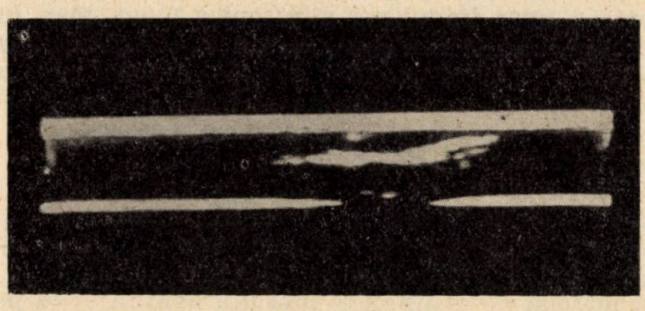


Fig. 3. — Tablă de hidronaliu de 40 mm grosime cu defecte. (Fotografie executată la VEB Carl Zeiss Jena).

La prima metodă oscilatorul se plimbă cu o mișcare rectilinie de dute-vino, pe probă interpunîndu-se un strat de lichid.

În cadrul acestei metode, sonda plimbîndu-se perpendicular față de pîrghia oscilatorului, se poate executa o examinare relativ rapidă a întregii table sau a țevii. Această metodă este considerabil mai rațională decît metoda impuls-ecou cu sondarea întregii suprafețe de examinat, imaginea *A*. În figura 3 se vede o placă de hidronaliu de 40 mm grosime cu defecte

detectate cu un aparat ultrasonic tip Sonovisor-2 al întreprinderii VEB Carl Zeiss Jena. Ecourile de fund sînt parțial stinse din cauza ecourilor intermediare pronunțate. La metoda cu reprezentare a secțiunii rotative se redă în mod analog imaginea secțiunii prin porțiuni rotunde, apărînd prin examinare în metoda cu reprezentarea secțiunii rotative modificate, ca o bandă lungă întinsă.

Pentru piese de formă geometrică simplă, ca table laminate și țevi, examinarea conform metodei cu redarea secțiunii este mult mai rentabilă decît redarea cu semnale (imaginea *A*). Cu toate că aprecierea mărimii și a naturii defectului este ușurată, se impune și aici o mare atenție. Nu se sesizează întinderea defectului în direcția razei sonice. Ca urmare a divergenței fasciculului de raze sonice în cîmp îndepărtat, imaginea defectului este lățită o dată cu creșterea adîncimii poziției. De asemenea, și poziția unghiulară a defectului are o influență puternică.

Imaginea *B* poate fi prinsă și pe un film, înregistrîndu-se o imagine *A* modificată pe un film mișcat sincron cu sonda [8].

Prin desenarea unei imagini *C*, rezultă o reprezentare ale cărei coordonate corespund coordonatelor zonei de examinare. Se expune perioada liniară de timp ce interesează între impulsul emis și ecoul de fund

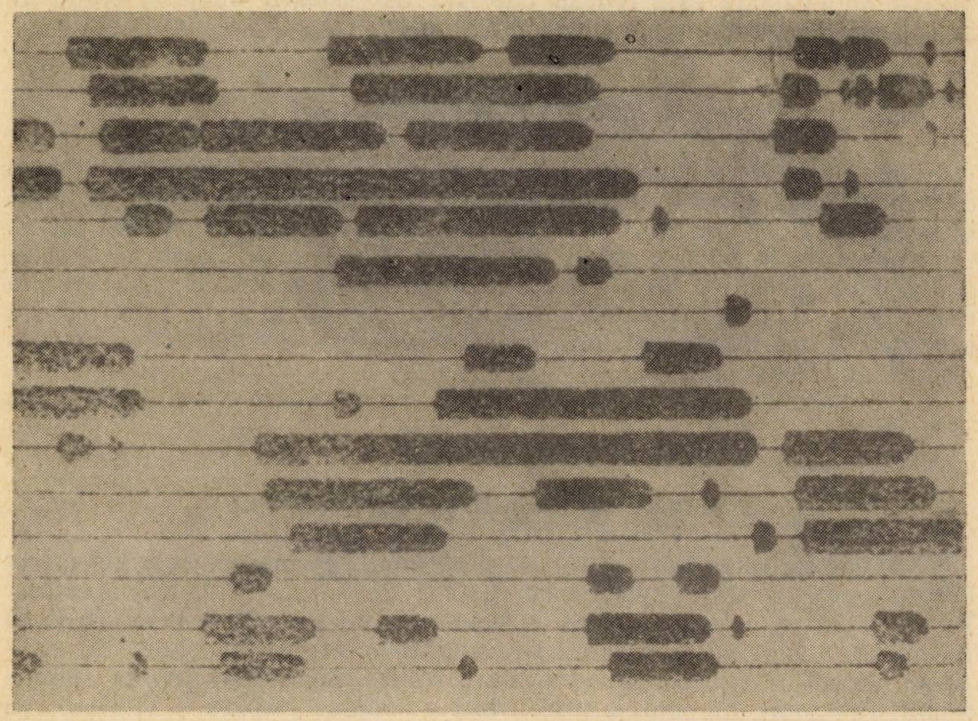


Fig. 4. — Imaginea *C* a unei table cu defect, sistemul de înregistrare : ac rece pe hîrtie ceruită (după J. și H. Krautkrämer [9]).

conform poziţiei în adîncime a zonei de examinat şi se transmite, după trecerea printr-un amplificator periodic deschis, drept tensiune de comandă la cilindrul Werhalt al unui tub catodic (de imagine) [1]. Spotul luminos trebuie condus pe ecran sincron cu deplasarea sondei.

Tot aşa se poate deplasa, corespunzător mişcării sondei, un film. Examinarea se face în trepte, respectiv în cazul probelor subţiri unde poziţia în adîncime nu interesează, examinarea se face pe întreaga adîncime prin supravegherea întregului domeniu al liniei timp, dintre mijlocul emis şi ecoul de fund.

În cazul metodelor cu înregistrare directă după Krautkrämer [9] se realizează o imagine *C* în felul următor : un înregistrator primeşte impulsurile de ecou expuse care sînt prelungite electric din linia timp adică conform adîncimii piesei de examinat. Prin apăsarea unui ac pe o hîrtie ceruită se obţine — cu ajutorul unui monitor şi al unui releu — o înregistrare — da-nu (mod de scriere pozitiv). Sistemele de înregistrare cît şi mişcarea tamburului cu hîrtia ceruită sînt comandate inductiv de poziţia sondei scufundate. Figura 4 arată imaginea *C* a unei table cu defecte, înregistrată după metoda descrisă mai sus.

Realizarea unei imagini *C* cu ajutorul metodei prin impuls-ecou reclamă un consum electronic şi mecanic mare. Pe lîngă aceasta, posibilitatea de evaluare este redusă datorită înregistrării dirijate, respectiv diafragmării anumitor domenii de adîncime.

4. METODA PRIN REZONANŢĂ

Metoda prin rezonanţă se bazează pe faptul că corpuri în formă de placă, liber oscilante, întră în rezonanţă sub influenţa iradierii cu unde ultrasonice, dacă lungimea de undă este egală cu dublul grosimii plăcii. Corespunzător se pot excita şi armonicile superioare. Pentru aceasta se necesită un generator de ultrasunete cu frecvenţă variabilă. Intrarea în rezonanţă este indicată acustic sau optic. Această metodă este folosită mai ales, la măsurarea grosimii, în acest scop poate fi folosită şi metoda prin impuls-ecou [10].

Pe baza principiului de rezonanţă nu s-au dezvoltat metode de vizualizare.

5. METODE DE VIZUALIZARE SONOR-OPTICE

Metodele sonor-optice sînt de fapt numai forme speciale ale metodei de transsonorizare, astfel încît deseori sînt citate în cadrul acestora. În principiu au aceeaşi schemă ca şi metoda de transsonorizare. În locul receptorului însă nu se află un transductor electronic obişnuit. Se utilizează un transductor de imagini, care transformă densitatea de energie a cîmpului sonic din spatele probei într-o imagine vizibilă [11]. Astfel se obţine imaginea zonei examinate asemănătoare unei röntgenografii din care evaluarea defectelor, în privinţa naturii şi a mărimii lor, este destul

de simplă. Această imagine este asemănătoare cu imaginea *C* a metodei prin impuls-ecou.

Pentru a obține o imagine micșorată sau mărită a zonei examinate, pe transductorul de imagine se poate intercala între acesta și probă un sistem sonor-optic. În acest scop, se folosesc lentile din material sintetic sau umplute cu lichid. Sistemul sonor-optic reproduce întotdeauna clar numai o singură zonă de adîncime a probei. Astfel dispar fenomenele de difracție la marginea defectului, care la metoda de transsonorizare obișnuită pot influența puternic detectabilitatea defectului. Ca atare, deplasarea lentilei sonice în vederea reglării clarității defectului poate fi utilizată doar în scopul stabilirii adîncimii defectului.

Pentru obținerea imaginii se pot folosi în principiu diverse efecte fizice ale ultrasunetelor [1], [12].

5. 1. *Obținerea imaginii prin efecte termice.* Căldura de absorbție ultrasonică poate fi indicată cu ajutorul culorilor termosensibile. Substanțele colorante trebuie să fie reversibile în ceea ce privește modul de lucru. Drept substanțe colorante se pretează sărurile iodurii de mercur [13]. Sensibilitatea limită este — la un timp de expunere de 5—8 secunde— de 0,5 pînă la 1 W/cm ^{2}. Culorile termosensibile se aplică pe un strat absorbant, de exemplu ecran Buna.

Consumul de energie poate fi redus prin preîncălzirea transductorului de imagini. Tetraiodura de argint (Ag_2HgI_4) are un punct de schimbare a culorii de la galben la roșu portocaliu la temperatura de 39°C [14], [15]. Această metodă este însă prea lentă pentru scopuri tehnice de examinare.

Undele ultrasonice înnegresc și straturi fotografice în apă [16], [17], [18]. Aici însă intervine creșterea accentuată a sensibilității ($\sim$500 W/cm ^{2}) și durata mare de expunere necesară pentru modificarea imaginilor.

Imaginea poate fi obținută de asemenea, și prin accelerarea reacțiilor chimice ce se caracterizează prin schimbări bruște de culoare. Astfel, de exemplu, dacă se adaugă unei soluții slab acide de iod amidonat de potasiu, tetraclorură de carbon, soluția își schimbă culoarea sub influența undelor ultrasonice ($\geqslant$ 0,4 W/cm ^{2}), după cîteva minute, în albastru închis [19]. Firește că dacă se folosește amidon în soluție apoasă de iodură de potasiu, timpul de expunere durează mai multe minute [20]. Substanța se aplică în faguri pătrate astfel încît mărimea acestor lăcașuri limitează capacitatea de descompunere; și această metodă de obținere a imaginii este prea lentă pentru scopuri tehnice.

O altă posibilitate pentru obținerea imaginii o oferă stingerea ecranelor fosforescente excitate prin iradiere cînd sînt lovite de unde ultrasonice [21], [22], [23]. La începutul expunerii la ultrasunete, locurile lovite luminează mai puternic decît celelalte, ca apoi, după o expunere mai îndelungată, să apară mai întunecate decît împrejurimile. Se poate întîmpla însă ca efectul din urmă să apară singur, de exemplu în cazul unui ecran din sulfură de zinc activat cu argint [24]. Descompunerea transductorului de imagini prin folosirea ecranelor subțiri poate fi mărită. Totalul contrastului este de numai 1 :10 [25]. Această metodă este însă

mai puţin sensibilă decît celula Pohlman, despre care se va vorbi în continuare. La evaluarea efectului luminos al fosfurilor trebuie înlăturată, pe lîngă perturbaţiile de neclaritate ce apar după un timp de la conectarea generatorului ultrasonic, şi structura de interferenţă a cîmpului apropiat, prin deplasarea relativă a cîmpului sonor faţă de transductorul de imagini [27].

Metodele sus-amintite nu s-au afirmat în tehnica de încercare a materialelor datorită detectabilităţii slabe a defectelor, mai ales în cazul unei distanţe mai mari dintre probă şi transductorul de imagini cît şi datorită cheltuielii de timp.

5. 2. *Obţinerea imaginilor cu ajutorul efectelor mecanice.* La fel ca în tehnica fluidelor şi în tehnica ultrasunetelor este cunoscut faptul că un disc uşor suspendat de un fir de torsiune, se aşază în cîmpul sonic, perpendicular faţă de direcţia de propagare a sunetului. În cazul cînd discul este aşezat înclinat faţă de direcţia de propagare, se poate stabili viteza sunetului din mărimea momentului de torsiune ce apare. R. Pohlman [28], [29] aplică acest fenomen pentru obţinerea imaginii. Într-o celulă de sticlă sînt suspendaţi în xilol fulgi fini de aluminiu. Dacă undele sonice lovesc fulgii, după trecerea prin probă şi printr-un sistem sonor-optic, aceştia se aşază paralel cu frontul undelor şi reflectează lumina ce cade pe ei. În zona umbrei sonice, adică în zona defectului, fulgii nu sînt dirijaţi, astfel încît această zonă apare întunecată (fig. 5). Prin deplasarea lentilelor se poate stabili şi adîncimea defectului pînă la 250 mm adîncime. Lucrînd după acest principiu, se poate examina cu un aparat o porţiune de 100 mm diametru la o piesă plan paralelă. Dacă se montează pe sondă un dispozitiv adecvat, se poate limita timpul de examinare pînă la 10 mm diametru. La piese mari (pînă la 500 mm lungime de examinare) se măreşte cîmpul sonic folosindu-se oscilatori cu suprafeţe mari pînă la diametrul de 500 mm. Frecvenţele de lucru sînt de 4 respectiv 7 MHz.

Celula Pohlman are o valoare a creşterii intensităţii de 2,7 mW/cm^2 şi un contrast total de 1 :1 000 [30]. Un asemenea aparat a fost folosit pentru unele cazuri de examinare, mai ales la controlul plăcilor. Dezavantajul metodei constă în faptul că fulgii metalici trebuie agitaţi, iar cuplarea trebuie făcută pe suprafeţe cu asperităţi.

Modificarea imaginilor prin deformarea secţiunilor limită cu unde ultrasonice a fost de asemenea aplicată în tehnică.

Acest efect (fig. 6) a fost aplicat prima dată de S. Sokolov [31]. Piesa (*2*) deplasabilă pe role (*3*) este expusă unui emiţător de ultrasunete (*1*). Razele sonice lovesc apoi suprafaţa lichidului (apă sau ulei) şi o deformează ca urmare a presiunilor lor (a presiunii de iradiere). Pe ecranul (*5*) apar umbre — datorită ecranelor luminoase provocate de un izvor luminos — în timp ce un defect produce în domeniul umbrei sonice o pată luminoasă datorită lipsei deformaţiei suprafeţei lichidului.

Deformația secțiunii limită poate fi evidențiată și cu ajutorul metodei modulării indicelui de refracție după Toepler [32]. Metoda aceasta

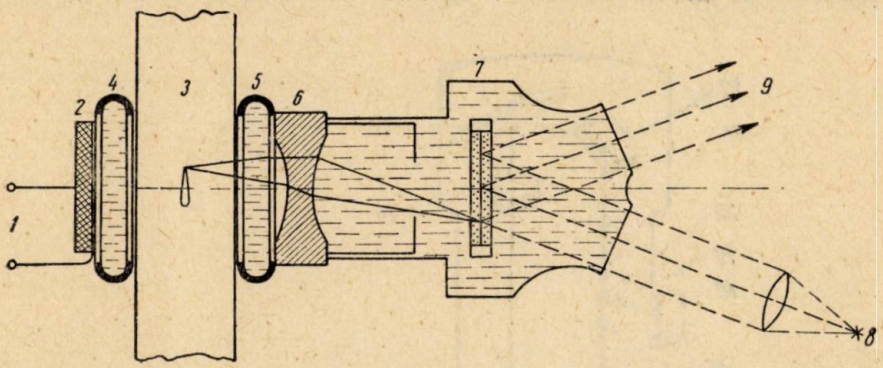


Fig. 5. — Aparatul cu ecran după Pohlmann cu canal de raze acustic și optic.

1 — contact de înaltă frecvență; *2* — oscilator de cuarț; *3* — proba; *4* — *5* — mediu de cuplare; *6* — sistemul sonor optic; *7* — transductor de imagine cu celulă cu fulgi metalici; *8* — izvor de lumină; *9* — observator: (după E. A. Müller [11].

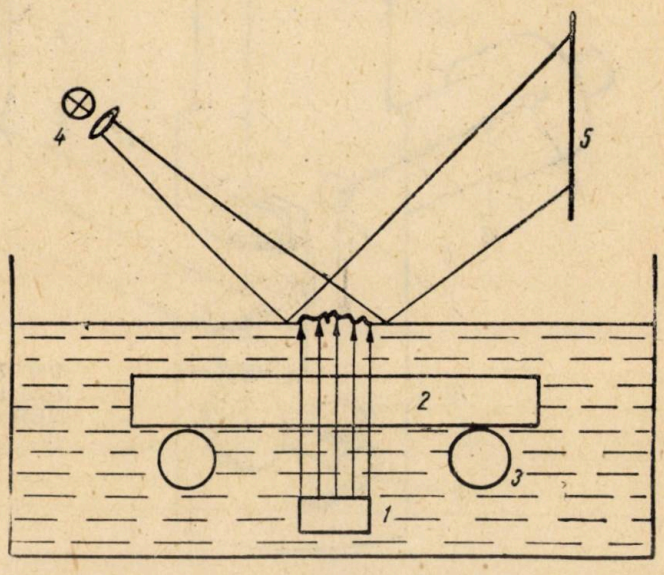


Fig. 6. — Metoda ultrasonică cu ecran după Sokolov (după J. Matauschek [3]).

a fost dezvoltată de K. Schuster [33] și H. Trommler [34], [35], executîndu-se un aparat tehnic interesant la VEB Carl Zeiss Jena.

În figura 7 se arată în principiu construcția acestui aparat ultrasonic cu vizibilizare. Evidențierea vizuală a reliefului secțiunii limită are loc prin metoda modulării indicelui de refracție cu transiluminare. De la un oscilator cu cuarț în mozaic (*1*) (cu Ø-200 mm) undele sonice

cad pe probă (*2*), apoi pe oglinzile sonice (*4*). Deoarece proba este fixată rigid, oscilatorul şi oglinda se pot roti în jurul unui centru comun pentru a realiza o incidenţă înclinată. Oglinzile provoacă o cădere perpendicu-

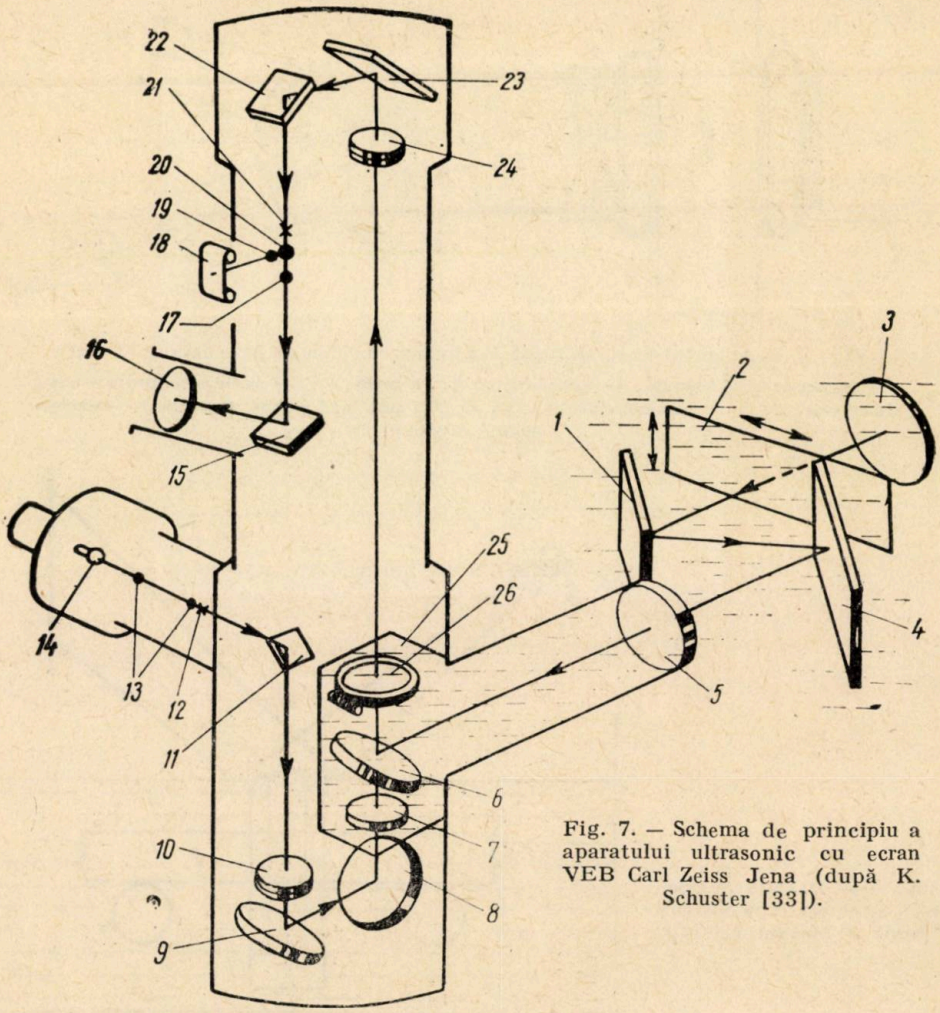


Fig. 7. — Schema de principiu a aparatului ultrasonic cu ecran VEB Carl Zeiss Jena (după K. Schuster [33]).

lară a razelor pe lentila sonică (*5*). Lentila desparte rezervorul de apă, în care se află proba, oscilatorul şi oglinda de aparatul ultrasonic. Undele sonore care străbat un rezervor cu apă distilată montat în aparat sînt reflectate de o oglindă ultrasonică care permite trecerea luminii şi deformează suprafaţa lichidului. Relieful este reprodus pe o şaibă mată (*16*) cu ajutorul dispozitivului optic luminos (metoda modulării indicelui de refrac-

ție) sau pe ecranul unui aparat de filmat (*18*) prin inversarea unei oglinzi pliante (*17*). Razele de lumină de la un izvor luminos (*14*) trec prin sistemul de condensatori (*13*), bandă (*12*), obiectiv (*10*), oglinda de reflexie (*8*; *9*; *11*), cît și sticla de separație (*7*) a rezervorului de apă. Un alt obiectiv (*24*) produce o imagine a suprafeței lichidului, imagine ce este redată pe șaiba mată sau pe filmul foto prin lentilele (*17* sau *19*). Razele de lumină

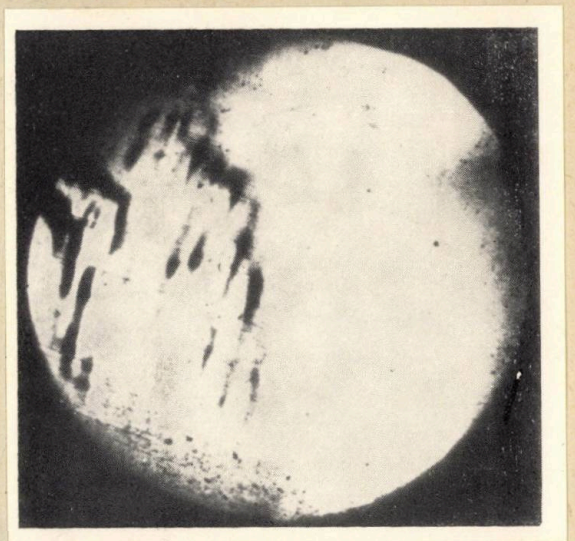


Fig. 8. — Dubluri la o tablă de oțel de 10 mm grosime; caracteristici de lucru: 3 MHz, tensiunea anodică de 2,4 kV, poziția oglinzii 0°.

mai trec printr-o blendă a cărei deschidere poate fi modificată între 1 și 3 mm.

La trecerea prin suprafața lichidului, razele luminoase sînt reflectate de contururile reliefului, astfel încît apar în imagine întunecate. Pentru a distinge domeniile sonic transparente și netransparente, se întinde o folie de material sintetic (*26*) înclinată față de suprafață astfel încît să se formeze linii de interferență. Domeniile sonic netransparente apar în felul acesta ca o întrerupere a liniilor negre (fig. 8). În figura 9 se arată schema aparatului de filmat ultrasonic.

Aparatul lucrează cu frecvențe de examinare de 1 pînă la 3 MHz. Piesa de examinat poate fi așezată în poziție orizontală sau verticală cu ajutorul unui dispozitiv de deplasare. Aparatul trebuie așezat astfel încît să nu fie expus la șocuri. Se pretează în primul rînd la controlul dublurilor la table.

Încercările executate la Institutul pentru analiza și încercarea materialelor al Școlii Superioare Tehnice Otto von Guericke cu aparatul cu vizibilizare au arătat că detectabilitatea defectelor scade cu creșterea grosimii tablelor. În cazul unei table de 3 mm grosime, orificiul cel mai

mic detectat a avut un diametru de 4 mm (fig. 10); la o tablă de 13,5 mm însă a fost de 7 mm (fig. 11). La tablele de aluminiu, detectabilitatea este mai bună decît la oţel.

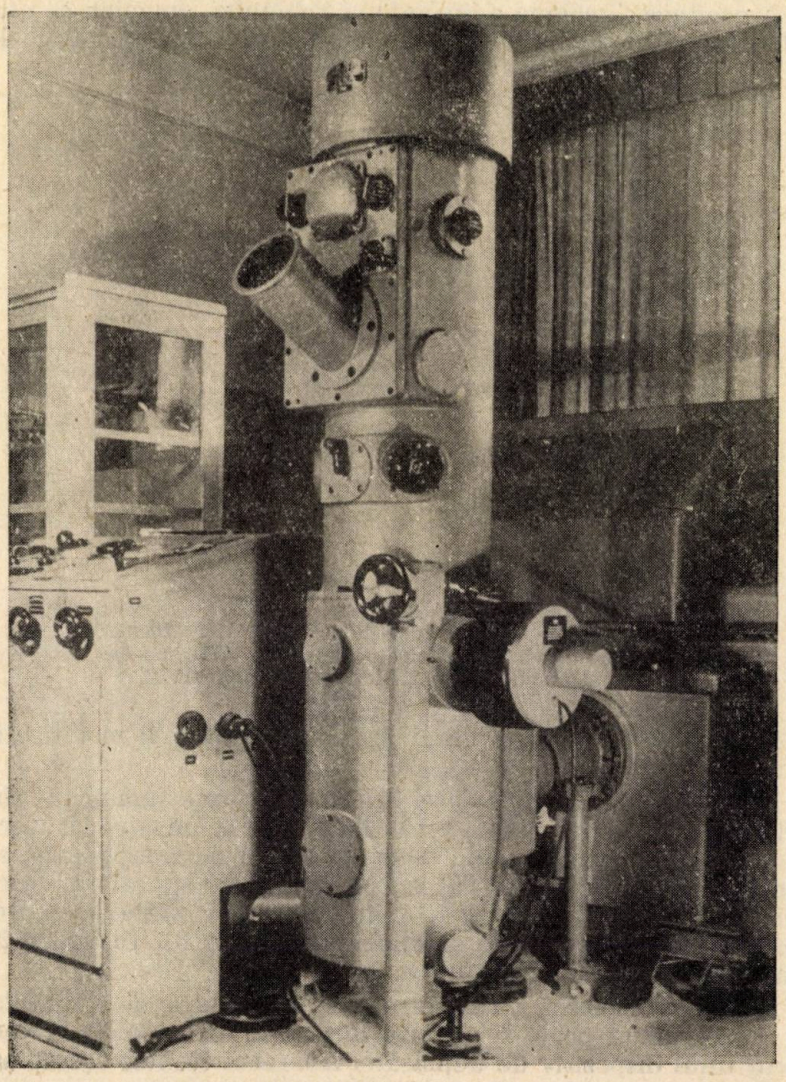


Fig. 9. — Aparatul ultrasonic după Schuster.

Şi forma defectului influenţează detectabilitatea. Astfel, canelurile frezate au fost mai bine recunoscute decît găurile longitudinale. În figura 12 se arată o tablă de 9 mm cu caneluri; canelura cea mai mică detectabilă are o lăţime de 2 mm. La o tablă de 9 mm cu găuri longitudinale,

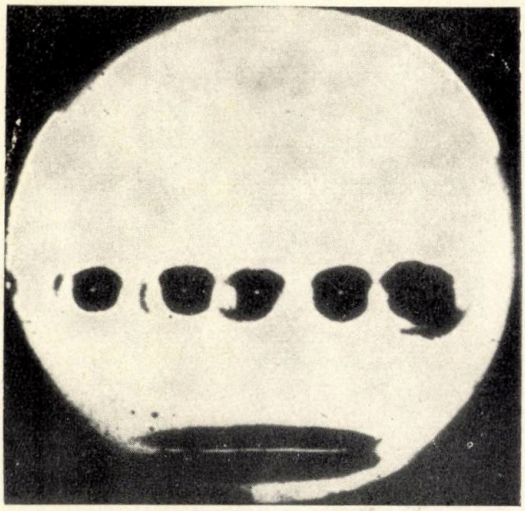


Fig. 10. — Tablă de oţel de 3 mm grosime cu găuri artificiale; gaura cea mai mică încă detectabilă are un diametru de 4 mm; caracteristici de lucru : 3 MHz, tensiunea anodică de 2,4 kV, poziţia oglinzii 5,5°.

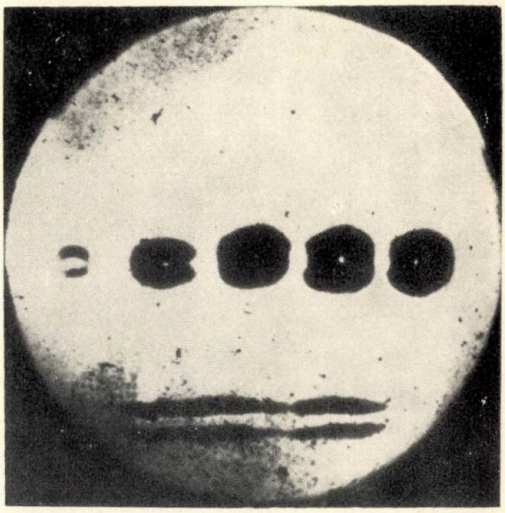


Fig. 11. — Tablă de oţel de 13,5 mm grosime cu găuri artificiale; gaura cea mai mică încă detectabilă are un diametru de 7 mm; caracteristici de examinare : 3 MHz, tensiunea anodică — 2,4 kV, poziţia oglinzii 8°.

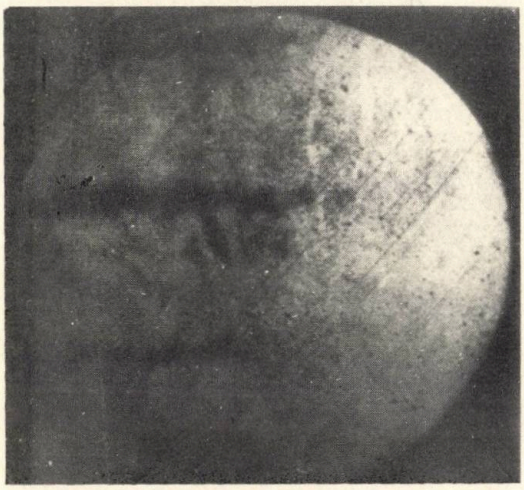


Fig. 12. — Tablă de oţel de 9 mm grosime cu caneluri; canelura cea mai mică încă detectabilă are o lăţime de 2 mm; caracteristici de lucru : 3 MHz, tensiunea anodică este de 2,4 kV, poziţia oglinzii — 7,5°.

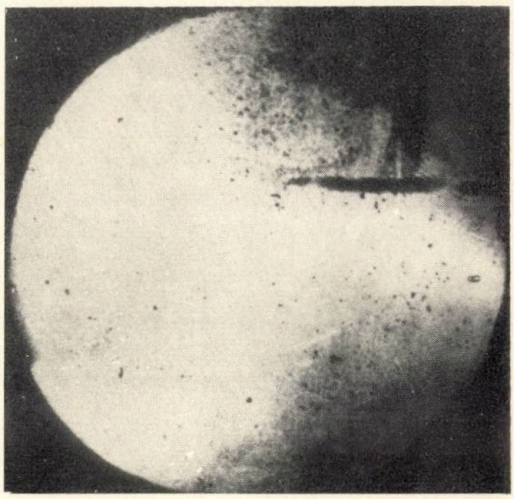


Fig. 13. — Tablă de oţel de 9 mm grosime cu găuri longitudinale; gaura cea mai mică încă detectabilă are un diametru de 5,9 mm; caracteristici de lucru : 3 MHz, tensiunea anodică este de 2,4 kV, poziţia oglinzii — 3°.

gaura cea mai mică detectabilă a fost de 5,9 mm (fig. 13). Examinările efectuate pe cusături sudate n-au dat rezultate bune. În figura 14 se arată dependența dintre grosimea tablei și cel mai mic defect detectabil.

Din cercetări comparative a reieșit că metoda prin impuls-ecou este mai sensibilă în ceea ce privește indicarea defectelor. De asemenea,

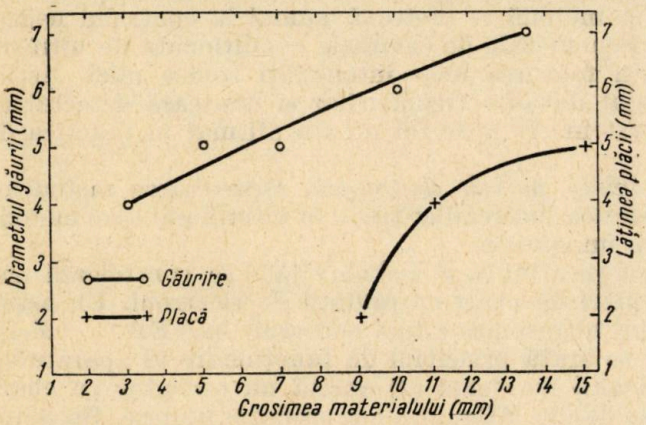


Fig. 14. — Detectabilitatea defectului în funcție de grosimea materialului în cazul metodei cu ecran după Schuster.

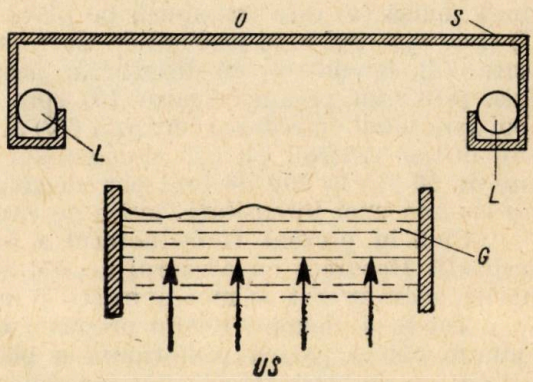


Fig. 15. — Schema transductorului de imagini cu reflexie cu ecran după G. Spengler [36].
L — izvorul de lumină; *O* — descbiderea; *S* — ecranul; *G* — secțiunea limită.

cu aparatul ultrasonic de vizibilizare VEB Carl Zeiss Jena (Lichtgerät) nu se pot efectua examinări continue, deoarece tabla trebuie scufundată în mediu lichid. Pe lîngă aceasta, trepidații mici deranjează imaginea suprafeței deformate de cîmpul sonic. În cazul cînd proba se mișcă detectabilitatea este ceva mai bună, deoarece defectele se disting de fondul imaginii prin mișcarea lor. Aparatul nu a fost introdus pe scară industrială.

C. Spengler [36] folosește un principiu relativ simplu pentru a evidenția deformația fețelor limită și anume reflexe prin ecran. Schema instalației pentru obținerea imaginii este arătată în figura 15. Deasupra secțiunii limită *G* se află un ecran *S* luminat de la izvorul luminos inelar *L*. Pe suprafața lichidului se oglindește partea ecranului dinspre (fața)

secţiunea limită. Această parte poate fi observată prin deschizătura ecranului *O*. În partea de jos, ecranul este alb şi înnegrit treptat pînă la margine. Variaţia radială a înnegririi stabileşte gradaţia. Sensibilitatea creşte cu creşterea distanţei dintre ecran şi secţiunea limită. Relieful secţiunii limită poate fi stabilit din deplasarea liniilor unei reţele optice întinse în zona centrală a ecranului. Instalaţia lucrează cu o frecvenţă de 0,3 pînă la 10 MHz. Această metodă se pretează numai la controlul nedestructiv al materialelor. Fenomenele de cavitaţie condiţionate de ultrasunete trebuie evitate prin folosirea unor intensităţi sonice mici. Astfel creşte însă etajul deranjat datorită trepidaţiilor şi limitează detectabilitatea defectelor. Din acest motiv aparatul nu s-a afirmat în practica de examinare.

5. 3. *Obţinerea imaginii pe cale electronică.* Dezvoltarea metodelor cu vizibilizare pentru practica încercărilor tinde în ultimii ani spre metode electronice de obţinere a imaginilor.

Conform unei concepţii a lui S. J. Sokolov [37] se controlează distribuţia încărcării unei plăci de cuarţ cu radiaţii de electroni. Un astfel de transductor de imagini ultrasonice a fost construit la VEB Carl Zeiss Jena [38]. În figura 16 se arată principiul de funcţionare al aparatului.

Un generator de înaltă frecvenţă (*1*) excită un oscilator cu cuarţ (*2*) cu o frecvenţă proprie de 800 MHz, în a 5-a oscilaţie proprie. Oscilatorul, proba (*3*) şi lentila sonică (*4*) se află într-un rezervor cu apă (*5*). Imaginea sonică (*6*) este transpusă pe placa de cuarţ a unui canal receptor (*7*) şi cu ajutorul unui fascicul de electroni dirijat de generatoarele basculante (*13*), se controlează distribuţia piezopotenţială. Semnalele sînt conduse printr-un preamplificator (*9*) spre amplificatorul principal (*11*) şi apoi spre tubul cu redarea imaginii (*12*) al cărui fascicul de electroni (spot) este dirijat sincron cu cel al canalului receptor. Frecvenţa imaginilor este de 50 Hz la 200 de linii per imagine. Sensibilitatea transductorului corespunde unei intensităţi sonice de circa 5.10^{-7} W/cm^2.

Pînă în prezent transductorul a fost experimentat în diagnostice medicale. Deoarece cu ajutorul acestei metode se pot obţine şi imagini mărite, acest aparat se mai numeşte şi microscop ultrasonic.

Tot S. J. Sokolov [39] a propus o altă metodă pe bază electronică, conform căreia partea posterioară a plăcii de cuarţ a receptorului se acoperă cu un strat fotoelectric sensibil, servind drept catod al unui tub transductor de imagini. Distribuţia piezopotenţialului influenţează emisia fotoelectronilor. Printr-un sistem electronico-optic se produce pe ecranul din acelaşi tub o imagine a undelor sonice. În combinaţie cu metoda prin impuls-ecou, se poate expune un anumit timp după alegere, obţinîndu-se astfel imaginea unei secţiuni oarecare a probei la adîncimea aleasă [40].

G. Koch [41] descrie încercările făcute la VEB Carl Zeiss Jena pentru obţinerea imaginilor ultrasonice cu ajutorul unei oglinzi electronice.

Electronii lenţi se oglindesc pe un cuarţ de recepţie oscilant. Electronii ce se desprind sînt separaţi de cei incidenţi printr-un sistem electronico-optic. Această metodă nu a fost aplicată pe scară industrială datorită contrastului slab şi al sensibilităţii reduse.

M. v. Ardenne [12] a combinat efectele termice ale ultrasunetului cu un principiu electronic. Recepționarea și redarea imaginii are loc într-un canal (fig. 17). Metoda se bazează pe dependența temperaturii și

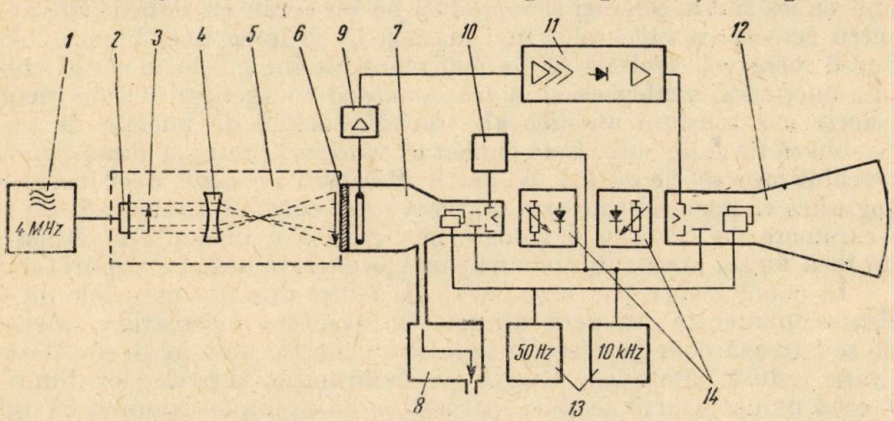


Fig. 16. — Tablou de comandă bloc a transductorului electronic de imagini ultrasonice (după W. Martin și H. J. Freitag [38]).
1 — generatorul de înaltă frecvență ; *2* — transductorul electroacustic ; *3* — proba ; *4* — lentilă sonică (acustică) ; *5* — rezervorul de apă ; *6* — imagine ultrasonică ; *7* — canalul (tubul) de recepție ultrasonic ; *8* — sistemul de pompare ; *9* — preamplificator ; *10* — generator ; *11* — amplificator principal ; *12* — canal de reproducere a imaginii ; *13* — generator basculant ; *14* — aparat de rețea.

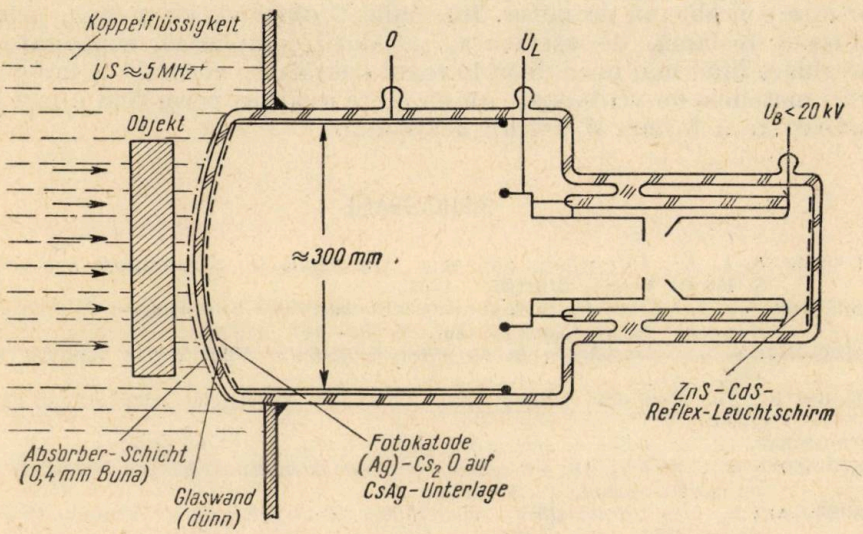


Fig. 17. — Transductor de imagini ultrasonice folosind dependența temperaturii, densității de curent de catozii foto (după M. v. Ardenne [12]).

a densității curentului întunecat de catozii foto. Drept transductor de imagini se folosește un catod fotografic montat după un ecran de sticlă

subţire şi caracterizat printr-o energie de ieşire a electronilor foarte mică. În faţa peretelui de sticlă se află un strat absorbant (0,4 mm Buna), care se încălzeşte la expunere transmiţînd căldura catodului fotografic. Electronii ce ies sînt accelerati şi reproduşi pe un ecran cu reflexie Zn-S-CdS. Pentru cercetarea obiectelor mai mari şi în vederea unei bune evaluări, catodul fotografic trebuie să fie mai mare iar imaginea pe ecran trebuie să fie micşorată analog ca şi la transductorii röntgenografici de imagine. În acest caz tensiuni anodice ale transductorului de imagini de 20 kV ar trebui să fie suficiente. Este indicat ca valoarea limită la această metodă cu vizibilizare să fie de 0,1 W. cm^{-2}. Mai ales în cazul unei înregistrări fotografice se poate obţine prin folosirea unor catozi foto speciali, un timp de expunere de 1/2 s la o valoare mai redusă a intensităţii. După cîte ştim încă nu s-a construit nici un aparat pe această bază în scopuri tehnice.

În concluzie, se poate spune că încă nici una din metodele cu vizibilizare enumerate nu s-au afirmat în practica încercărilor. Metodele care se bazează doar pe efectele termice au inerţie prea mare şi o detectabilitate redusă. Metodele bazate pe deformaţia suprafeţelor limită se pretează numai pentru scopuri speciale, ca de exemplu examinarea dublurilor de laminare şi forjare.

Marele lor dezavantaj constă în sensibilitatea mare faţă de şocuri. Metodele electronice cer aparataj complicat şi au fost experimentate pînă acum numai în scopuri medicale.

Dezvoltarea aparatelor electronice adecvate încercării materialelor este o problemă de viitor. Imaginile *C* obţinute cu metoda prin impuls-ecou, reclamă, de asemenea, instalaţii complicate, capacitatea lor de evaluare fiind mai mică decît în cazul aparatelor normale de imagine *A*. Totuşi metodele de vizibilizare au un mare avantaj permiţînd o mai bună recunoaştere a formei şi naturii defectului.

BIBLIOGRAFIE

1. BERGMANN, L. *Der Ultraschall und seine Anwendung in Wissenschaft und Technik.* S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 1954.
2. SOKOLOW S., *Zur Frage der Fortpflanzung ultraakustischer Schwingungen in verschiedenen Körpern.* Elektr.-Nach.-Techn., *6*, 454—461 (1929).
3. MATAUSCHEK, I., *Einführung in die Ultraschalltechnik.* VEB Verlag Technik, Berlin, 1962.
4. KRUSE F., *Zur Werckstückprüfung mittels Ultraschall.* Akustische Zeitschrift, *4*, 153—168 (1939).
5. TROMMLER, H., *Sonovisor 2.* Jenaer Rundschau So-H. *1*, 60—65 (1961).
6. SCHIEBOLD E., TIETZ H. D., *Ultraschall — ein Verfahren der modernene Werkstoffprüfung.* Feingerätetechnik, *12*, 3 (1963).
7. MICHALSKI F., *Das Ultraschallschnittbildverfahren (franz).* Circulaire d'Information Technique, 2029—46 (1959).
8. MARTIN E., WERNER K., *Fehleraufzeichnung beim Ultraschall-Impuls-Laufzeit-Verfahren.* Arch. f. Eisenhüttenw., *27*, 579—594 (1956).
9. KRAUTKRÄMER J. u. H., *Werckstoffprüfung mittels Ultraschall.* Berlin (Gottingen), Heildelberg, 1961.
10. TIETZ H. D., *Beitrag zur Problem der Dickenmessung mittels Ultraschall.* 1 Internationales Symposium Ultraschall-Materialprüfung Weimar, 1962 — Wortrag, nr. 18. Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig 1963 (in Vorbereitung).

11. MÜLLER F.A.W., *Handbuch der zerstörungsfreien Materialprüfung*. R. Oldenburg, München, 1959—1960.
12. ARDENNE M., *Über ein Schallsichtverfahren mit elektronenoptischen Bildwandler*. Nachrichten technik, *5*, 49—51 (1955).
13. TIELSCH H., BOCZEK A., *Ein Beitrag zur Ultraschallbildwandlung auf thermischem Wege*. Z. angew. Physik, *7*, 213—18 (1955).
14. RUST H. H., *Ultraschallbildumwandlung mittels thermisch bewirkten Farbumschalgs*. Angew. Chem., *64*, 308—11 (1952).
15. RUST H. H., *Untersuchung zur Klärung einiger chemischen Wirkungen des Ultraschalls*. Z. ang. Chem., *64*, 162—163 (1962).
16. MARINESCU N., REGGIANI M., *Impression des plaques photographiques par les ultrasons*. C.R. Acad. Sci. Paris, *200*, 548—50 (1935).
17. ERNST P. J., *Ultrasonography*. J. Acoust. Soc. Amer., *21*, 468 (1949).
18. KÖLLÉ H. W., *Photographische Methode zur Ultraschallfelddarstellung*. Exp. Techn. Phys., *1*, 57 (1953).
19. RUST H. H., HAUL R., STUDT M. J., *Verwendung chem. Reaktionen zur akustischoptischen Bildwandlung*. Angew. Chemie, *62*, 186—88 (1950).
20. BENNET G. S., *New Method for the visualization and measurement of ultrasonic fields*. J. Acoust. Soc. Amer., *24* 470—73 (1952).
21. SCHREIBER H., DEGNER W., *Sichtbarmachung von Ultraschallwellen*. Naturwiss, *37*, 358—59 (1950).
22. ECKARDT A., LINDIG O., *Ausleuchtung von Phosphoren durch Ultraschall*. Amer. Phys., (6) *7*, 410—12 (1950).
23. ECKARDT A., NITZSCHE K., *Über den Ausleichteffekt langsam abbklingender Phosphore im Ultraschallfeld*.
24. WAGNER H., *Akustisch-optische Bildwandlung mit Kristallphosphor und vergleichende Materialuntersuchung zwischen dem Ultraschall-Sichtverfahren und der Röntgendurchleuchtung*. Wiss. Z.d. Univ. Jena. Math.-naturw., R. *8*, 304 (1958—59).
25. LEISTNER M., *Ultraschalleinwirkung auf die Lumineszenz von Zinksulfit Leuchtschinnen bei kontinuirlicher Anregung mit Licht*. Amer. Pyhs., *20*, 1—6, 129—141 (1957).
26. ECKARDT A., LINDING O., NITSCHE K., *Zur Homogenisierung von Ultraschallfelden, in Wasser*. Amer. Phys., 6 Folge, *12*, 237—239 (1953).
27. NITZSCHE K., *Zur Homogenisierung der Schirmbilder beim Ultraschall-Sichtverfahren*. Feingerätetechnik, *6*, 447 (1957).
28. POHLMAN R., *Materialdurchleuchtung mittels schalloptischer Abbildung*. Z. angew. Phys., *1*, 181—187 (1948).
29. — *Werksoffuntersuchung mit dem Schallbildverfahren*. Ber- und Hüttenw. Mh., *98*, 149—150 (1953).
30. FINTELMANN D., *Untersuchung an Ultraschallbildwandlern*. Wiss. Z. Univ. Jena Math. Naturw. Reihe, *8*, 303—304 (1958/59).
31. SOKOLOW S. J., *Ultraschallwellen und ihre Anwendung*. Techn. Phys., *2*, 522—544 (1935).
32. SETTE D., *Ultrasonic lensens in plastique materials*. J. acoust. Soc. Amer, *21*, 375—381 (1949).
33. SCHUSTER K., *Uktraschalloptische Abbildungen nach dem Reliefbild-Verfahren*. Jenaer Jahrbuck (1951), 215—228.
34. TROMMLER H., *Die zerstörungsfreie Blechprüfung mit Hilfe des Ultraschall-Sichtgerätes*. Blech, *4*, 124, 133—141 (1957).
35. — *Das Ultraschall-Sichtgerät und seine Anwendung bei der zerstörungsfreien Werkstoffprüfung*. Arch. f. Eisenhüttenw., *27*, 135—42 (1956).
36. SPENGLER G., *Ultraschallbildwandlung nach dem Schirmreflexverfahren*. Feingerättetechnik, *8*, 406—13 (1959).
37. SOKOLOW S. J., *Ultraschallmikroskopie*. J. techn. Phys. (UdSSR), *19*, 271—73 (1949).
38. FREITAG W., MARTIN H. J., *Ergebniss beim Aufbau eines elektron*. Ultrascall-Bildwnadlers, Acustica, *8*, 197—200 (1958).
39. SOKOLOW S. J., *Moderne Probleme der Anwendung von Ultrascall (russ)*. Uspehi Fiz Nauk SSSR, *40*, 3—39 (1950).
40 — *Materialprüfung (russ)* .Staatlischer Energieverlag, Moskau/Leningrad, 1962.
41. KOCH G., *Ultraschall-Bildwandlung mit dem Elektronenspiegel*. Acustica, *10*, 167—70 (1950).

RECENZII

S. GÎDEA, M. PROTOPESCU şi D. DRIMER, *Metalurgia fizică a semiconductorilor*. Ed. Academiei R.P.R., Bucureşti, 1963, 500 p.

Cartea, aşa cum este intitulată, tratează problemele ştiinţifice şi tehnice legate de metalurgia materialelor semiconductoare, elementele de fizica semiconductorilor fiind limitate la strictul necesar pentru definirea ideilor şi înţelegerea caracteristicilor semiconductorilor în trînsă corelaţie cu structura lor.

Modul de prezentare a materialului cuprins în cele 12 capitole ale cărţii, conţinutul acestora, se caracterizează nu numai printr-o înaltă ţinută ştiinţifică ci şi printr-o notă originală, la aceasta contribuind desigur experienţa de mai mulţi ani a autorilor, ca cercetători în domeniul metalurgiei materialelor semiconductoare.

În capitolul I — *Constituţia fizică şi proprietăţile semiconductorilor* — se definesc, în primul paragraf, materialele semiconductoare după criteriul conductivităţii electrice, comparativ cu metalele şi dielectricii, iar în următoarul paragraf se dezvoltă această idee cu ajutorul elementelor din fizica solidului. Capitolul se continuă cu explicarea şi reprezentarea schematică a semiconductibilităţii intrinseci şi extrinseci, statistica purtătorilor de sarcini pe baza proceselor de generare şi recombinare ale perechilor electron-gol, în încheiere fiind prezentaţi pe scurt parametrii fundamentali ai unui material semiconductor, metodele şi formulele necesare pentru determinarea acestora fiind schematizate într-o tabelă cuprinzătoare. Capitolele următoare (II şi III) se referă la structura cristalină a semiconductorilor.

În capitolul II, după ce se prezintă sistematizat noţiunile de cristalografie, sînt tratate pe scurt principiile fizice ale cristalizării din fază de vapori, soluţie, topitură, elementele date fiind folositoare în înţelegerea altor procese fizice ca topirea zonară, creşterea epitaxială, obţinerea monocristalelor, analizate în detaliu în capitolele următoare.

Pe aceeaşi linie se situează şi prezentarea mecanismului de creştere a cristalelor şi a creşterii dendritice.

Capitolul III se remarcă prin modul ordonat de clasificare şi tratare a imperfecţiunilor din cristale, în general, şi din cristale semiconductoare, în special.

Se analizează cauzele formării dislocaţiilor, influenţa lor asupra proprietăţilor materialelor semiconductoare, legătura dintre aceste defecte structurale şi deformarea plastică a germaniului şi siliciului, precum şi cu acţiunea radiaţiilor.

Imperfecţiunile structurale de natură chimică — impurităţile — sînt tratate în capitolul IV. Se definesc clar şi precis impurităţile din materialele semiconductoare, se prezintă metoda

de determinare a concentrației impurităților ionizate pe baza statisticii Fermi-Dirac și se analizează influența acestora asupra proprietăților semiconductorilor.

Capitolul se încheie cu unele considerații asupra reacțiilor în fază solidă ca mod de reprezentare a proceselor de disociere-asociere a impurităților din materialele semiconductoare.

Un capitol (V) remarcabil prin conținutul său este cel despre *Teoria aliajelor semiconductoare*. Prezentarea noțiunilor termodinamice asupra transformărilor de fază ca și a metodelor de calcul termodinamic al diagramelor de echilibru, împreună cu considerațiile asupra aliajelor de tip soluții solide, permit înțelegerea mai profundă a analizei sistemelor de aliaje semiconductoare cu componenți miscibili sau parțial miscibili.

Interesante sînt datele privind solubilitatea în stare solidă, solubilitatea retrogradată (inversă), care indică posibilitatea aplicării de tratamente termice de punere în soluție (călire) sau de precipitare din soluții solide suprasaturate (îmbătrînire) și ca atare perspectivele largi în metalurgia fizică a semiconductorilor.

În capitolul VI autorii fac o amplă prezentare a materialelor semiconductoare insistînd asupra corelației dintre structura electronică și cea cristalină și dependența caracteristicilor semiconductoare de această corelație.

În acest sens sînt examinați în mod sistematic : semiconductorii elementari, compușii intermetalici binari izoelectronici și alte clase de compuși semiconductori binari, compușii semiconductori ternari și cuaternari, aliajele semiconductoare ; urmează semiconductorii cu structură sticloasă, oxidici, feromagnetici și segnettoelectrici, capitolul încheindu-se cu o succintă tratare a comportării semiconductorilor în stare lichidă.

Problemelor de elaborarea materialelor semiconductoare (cap. VII) le este consacrat un spațiu mai restrîns, fiind accentuate condițiile de puritate cerute de metalurgia acestor materiale iar schematizat se prezintă principalele metode fizico-chimice de purificare înaintată.

Despre topirea zonară (cap. VIII), procedeu metalurgic de purificare înaintată a materialelor semiconductoare, autorii reușesc să prezinte un material închegat care să cuprindă pe lîngă datele esențiale ale teoriei topirii zonare și metodele de determinarea coeficienților de repartiție a impurităților, unele elemente utile de tehnologie și considerații asupra metodelor speciale de topire zonară.

În capitolul IX se expun metodele de obținerea monocristalelor semiconductoare : obținerea monocristalelor din fază de vapori, creșterea monocristalelor din topitură și depunerea monocristalelor din soluții.

Principiile generale, elementele teoretice se îmbină în mod armonios cu datele tehnologice ceea ce oferă o vedere de ansamblu asupra tuturor problemelor legate de creșterea monocristalelor semiconductoare.

Capitolul X cuprinde un material amplu despre impurificarea controlată, joncțiuni, contacte, probleme deosebit de importante ale metalurgiei fizice a semiconductorilor. Sînt prezentate în detaliu sub aspect teoretic și practic cele mai noi date obținute în acest domeniu.

Ultimele două capitole XI și XII sînt consacrate metalurgiei siliciului respectiv germaniului. Sînt cuprinse toate aspectele metalurgice ale acestor materiale semiconductoare : metodele de obținere a germaniului și siliciului de puritate înaintată, creșterea monocristalelor, proprietățile semiconductoare, impurificarea controlată, aplicațiile în dispozitivele semiconductoare și altele.

La redactarea prezentei monografii recenzate autorii au folosit pe lîngă lucrările lor proprii în domeniul metalurgiei semiconductorilor, un vast material bibliografic și ilustrativ. Indicațiile bibliografice sînt cuprinse atît în textul cît și la sfîrșitul fiecărui capitol ceea ce asigură aprofundarea problemelor de interes pentru cititor.

Cartea tratînd problemele ştiinţifice şi tehnice ale metalurgiei semiconductorilor, prin folosirea judicioasă a elementelor metalurgiei fizice, se adresează atît inginerilor metalurgi cît şi cercetătorilor specializaţi în domeniul semiconductorilor.

Şt. Zămîrcă

I. N. PLAKSIN, S. P. ZAIŢEVA, G. A. MIASNICOVA, V. I. TIURNICOVA, G. N. HAJINSCAIA, *Применение радиоактивных изотопов для исследования процессов флотации* (Folosirea izotopilor radioactivi pentru cercetarea proceselor de flotaţie). Editura Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S., Moscova, 1963, 98 p.

Izotopii radioactivi au ocupat deja un loc important în controlul proceselor tehnologice, iar în anumite domenii ale cercetării ştiinţifice au contribuit la explicarea unor fenomene care prin metodele anterior folosite nu putuseră fi lămurite în mod satisfăcător. Savanţilor sovietici din domeniul preparării minereurilor, şi în particular profesorului I. N. Plaksin şi colaboratorilor săi, le revine meritul de a fi introdus şi folosit pe scară largă izotopii radioactivi în cercetarea proceselor de flotaţie.

Studierea procesului de flotaţie cu ajutorul mijloacelor clasice ale chimiei analitice nu a putut conduce întotdeauna la rezultate satisfăcătoare, iar pentru unele cazuri procedeele comune de analiză sînt întrutotul neaplicabile, deoarece una din problemele principale ale cercetării în flotaţie — studiul straturilor de reactiv adsorbit la suprafaţa mineralelor — este legată de concentraţii deosebit de mici de reactiv (de ordinul cîtorva miligrame la litru). Din această cauză izotopii radioactivi ca instrument nou în mîna cercetătorului capătă o răspîndire din ce în ce mai largă. În această lumină este evident interesul cu care cartea recenzată a fost primită de către cercetătorii sovietici.

Cartea cuprinde 8 capitole. Primul capitol tratează metodele de analiză radiometrică: determinarea cantităţii de reactiv de flotaţie adsorbit de către mineral (metoda prin diferenţa între activitatea soluţiei iniţiale şi a celei finale şi metode prin măsurarea directă a activităţii pulberii minerale). Tot aici este expus modul de efectuare a experienţelor de flotaţie folosind reactivi cu conţinut de atomi marcaţi. În capitolul 2 sînt expuse metodele de microautoradiografie iar în capitolul 3 sînt prezentate rezultatele obţinute în studiul influenţei oxigenului şi a altor gaze asupra flotabilităţii sulfurilor. Efectuînd o serie de încercări de flotare a calcopiritei cu ajutorul xantogenaţilor conţinînd S^{35} în prezenţa unor cantităţi variabile de oxigen, autorii au arătat că în cazul lipsei oxigenului în faza lichidă a tulburelii nu se observă fixarea prin homosorbţie a colectorului pe mineral, chiar pentru consumuri de xantogenat de ordinul 1 000 g/t. Aproape toată cantitatea de reactiv introdusă în sistem rămîne în acest caz în faza lichidă a suspensiei. O dată cu mărirea concentraţiei de oxigen adsorbţia reactivului pe mineral creşte concomitent cu extracţia acestuia în concentrat.

Stabilitatea fixării pe calcopirită a diverşilor homologi xantogenici este studiată în capitolul 4 iar în capitolul 5 se studiază caracterul repartiţiei reactivului colector în diferitele produse ale procesului de flotaţie.

Tot în acest capitol sînt expuse rezultatele cercetării cu ajutorul izotopilor radioactivi a acţiunii amestecului de xantogenaţi asupra mineralului. În capitolul 6 sînt expuse rezultatele obţinute în flotarea pirotinei şi a blendei cu ajutorul reactivilor colectori sulfhidrilici conţinînd un izotop radioactiv, iar în capitolul 7 aceleaşi rezultate obţinute pentru cazurile particulare ale piritei şi galenei. Capitolul 8 conţine studiul interacţiunii dintre reactivii colectori şi mi-

neralele nesulfuroase : acțiunea acidului oleic asupra fluoritei, a tridecilaminei asupra wolframitei și asupra altor minerale și influența regulatorilor de mediu alcalini asupra interacțiunii dintre tridecilatul de sodiu și beril.

După cum reiese din simpla expunere a conținutului, autorii precizează în carte. cu ajutorul izotopilor radioactivi, o serie de rezultate obținute anterior, abordînd totodată unele probleme noi care pot fi rezolvate folosind reactivi cu atomi marcați în structura lor. Cartea prezintă interes mai ales din punctul de vedere al metodei de lucru cu izotopii radioactivi în studierea procesului de flotație.

S. Tătaru

Electron Microscopy and Strenght of Crystals (Microscopia electronică și rezistența cristalelor). Editori : G. Thomas și J. Washburn — Interscience, J. Wiley & Sons New York-London, 1963, 1022 p.

În cursul ultimilor ani, microscopia electronică și-a găsit un cîmp deosebit de fertil de aplicație în studiul substructurilor de dislocații și de transformare ale metalelor și aliajelor. Întrucît rezultatele obținute au consecințe directe în teoriile referitoare la proprietățile mecanice ale metalelor, s-a impus din ce în ce mai mult sintetizarea lor. În acest scop au fost ținute în 5—8 iulie 1961 la Universitatea Berkeley-California, lucrările primei conferințe internaționale de *Contribuții ale microscopiei electronice de transmisie la teoria rezistenței cristalelor*. Volumul de față cuprinde comunicările prezentate în cadrul acestei conferințe și discuțiile legate de ele.

Prima parte a volumului conține un ansamblu de lucrări, referitoare la substructurile de dislocații specifice materialelor monofazice. Din această secțiune cităm în primul rînd comunicările cu caracter experimental :

— M. J. Whelan *Defecte în metale cu structură CFC, călite și iradiate*. Lucrarea descrie metoda de observare a dislocațiilor și surselor de dislocații, insistînd și asupra punerii în evidență a dispariției acestora prin revenire. Metoda este aplicată pentru urmărirea vacanțelor produse prin călire și vacanțelor și interstițialilor produși prin iradiere. În aceeași ordine de idei. P. B Price. în *Observarea directă a alunecării și maclării în cristale hexagonale*, enumeră cele cîteva lucrări care se ocupă de configurațiile de dislocații legate de fenomenele de alunecare și maclare la Zn, Cd și Mg, descriind substructurile rezultante în urma precipitărilor de călire și a acțiunii radiațiilor. Legăturii dintre fenomenul de alunecare și distribuția de dislocații îi sînt consacrate și articolele semnate de J. Washburn referitor la structura NaCl și de H. J. Queisser și W. Shockley referitor la Si. P.R. Swann, studiind *Structuri de dislocații în metale și aliaje CFC* determină caracteristicile geometrice ale celulelor substructurii în funcție de puritate și proprietăți mecanice la metale pure și dependența substructurii de dislocații, de gradul și temperatura de deformare la aliaje. Lucrarea se ocupă pe larg de compararea microstructurilor electronice cu proprietățile mecanice. Comunicarea *Observații de suprafață și în pături subțiri a structurii în monocristale deformate de metale CFC și HCP*, de S. Mader urmărește compararea metodei microscopiei electronice de transmisie cu cea a observațiilor superficiale prin puncte de atac. A. S. Keh și S. Weissmann, în *Substructuri de deformare în metale CIC*. prezintă o sinteză a numeroaselor lucrări referitoare la fier și metale refractare. În cadrul descrierii procedeelor experimentale este introdus și un tabel al conditiilor de lustruire electrolitică în scopul producerii de pături subțiri pentru diferitele metale cu structură CIC. De un deo-

sebit interes este lucrarea lui M. J. Marcinkowski, care reuşeşte să pună în evidenţă direct acele benzi de dezordine, denumite „limite de antifază", care, după cum au arătat Seitz şi Koehler, trebuie să se formeze în orice proces de ordonare, deoarece crearea unei suprarețele are loc prin nucleări locale. Alte comunicări prezentate studiază *Dislocaţii în structuri în pături* de S. Amelinckx şi P. Delavignette, *Defecte de reţea în metale supuse la oboseală* de R. L. Segall şi *Procese de revenire şi recristalizare în metale prelucrate la rece* de J. E. Bailey.

În continuarea primei părţi a volumului, o serie de lucrări teoretice cuprinzînd interpretări ale experienţelor efectuate propun modele pentru mecanismul formării substructurilor şi rolul lor în reţea. Deosebit de interesant este studiul interacţiunilor între dislocaţii şi defecte punctuale în cristale deformate, semnat de D. Kühlmann-Wilsdorf şi H. G. F. Wilsdorf. *În legătură cu limita elastică a cristalelor* a cărei determinare teoretică întîmpină mari dificultăţi, J. Friedel ajunge la concluzia că este determinată fie de producerea dislocaţiilor mobile, fie de mişcarea lor efectivă şi studiază pe larg mecanismul acestor două procese. Sînt comunicate în continuare lucrări referitoare la *Interacţiunea dintre dislocaţii şi deformare plastică* de G. Saada, *Teoria durificării monocristalelor din sistemul CFC şi HCP* de A. Seeger, S. Mader, H. Kornmüller, *Teoria rezistivizării prin grupări de dislocaţii* (J.C.M.Li.).

Cea de-a doua parte a volumului este consacrată microstructurilor specifice transformărilor de fază. Lucrarea lui G. Thomas *Structura aliajelor durificate prin precipitare* se referă în particular la aliaje AlCu, indicînd numeroase probleme deocamdată nerezolvate ale fenomenului de durificare. În aceeaşi ordine de idei, lucrarea *Nucleerea heterogenă a precipitatelor*, semnată de R. B. Nicholson, studiază experimental dependenţa distribuţiei precipitărilor, de distribuţia de defecte. Tot în domeniul aliajelor neferoase sînt prezentate comunicările *Deformarea aliajelor de cupru oxidate intern* de N. F. Ashby şi *Teorii ale durificării prin zone subţiri* de R. L. Fleischer. În sfîrşit, interesantă din punct de vedere teoretic, lucrarea lui P. M. Kelly se referă la durificarea prin precipitare şi dispersie, discutînd influenţa precipitărilor şi impurităţilor asupra rezistenţei aliajului în lumina interacţiunii acestora cu dislocaţiile.

Un ultim grup de articole studiază structurile rezultate în urma transformărilor de fază ale oţelurilor. P. G. Winchell şi M. Cohen în lucrarea *Durificarea martensitei prin carbon* insistă asupra cauzelor fundamentale ale rezistenţei martensitei, luînd în consideraţie în primul rînd fenomenul de durificare în soluţie solidă a atomilor de carbon interstiţiali; P. M. Kelly în lucrarea sa, *Structura şi duritatea martensitei*, distinge două tipuri structurale de martensită — maclată şi nemaclată — de duritate şi comportare la călire diferite. Este de remarcat în sfîrşit, comunicarea lui A. J. Barker, P. M. Kelly şi J. Nutting *Structuri ce rezultă din transformările de fază ale oţelurilor*, descriere cuprinzătoare a metodelor experimentale de studiu electrono-microscopic a transformărilor austenită-perlită, austenită-martensită, martensită-ferită şi cementită, austenită-bainită.

M. Someşan

R. HULTGREN, R. L. ORR, R. P. ANDERSON, K. K. KELLEY, *Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys* (Valori alese ale proprietăţilor termodinamice ale metalelor şi aliajelor). J. Wiley & Sons, New York-London, 1963, 963 p.

În stadiul actual de dezvoltare a fizicii metalelor, valorile mărimilor termodinamice ale elementelor sînt indispensabile atît ramurii experimentale cît şi celei teoretice. Ele pot constitui,

pe de o parte, baza de pornire pentru determinarea unor mărimi în altfel inabordabile şi, pe de altă parte, servesc drept test al numeroaselor modele teoretice, permiţînd compararea evaluărilor teoretice ale energiilor de transformare (magnetice, electronice, de reţea) cu valorile lor experimentale, accesibile numai pe cale termodinamică. În acelaşi timp însă, condiţiile solicitate pentru asigurarea rigurozităţii rezultatelor sînt extrem de dificile în termodinamică. În consecinţă, măsurătorile mărimilor termodinamice sînt afectate, în general, de erori foarte mari. La metale şi aliaje, situaţia este agravată de faptul că stările de echilibru se ating lent, precum şi de intervenţia compoziţiei ca variabilă suplimentară. Pe lîngă abundenţa datelor experimentale referitoare la mărimile termodinamice, această stare de lucruri a avut drept urmare şi divergenţa rezultatelor publicate de diferiţi autori; o literatură bogată şi în continuă amplificare furnizează date foarte des neconcordante între ele. A rezultat de aici necesitatea întocmirii unui îndreptar al cărui rol să nu se limiteze la compilarea materialului existent, ci care să fie realizat pe baza unui efort de triere şi cumpănire critică a acestuia. Analizînd condiţiile de efectuare a experienţelor, comparînd rezultatele comunicate, făcînd ipoteze asupra surselor probabile de erori în fiecare caz în parte şi eliminînd datele neconcordante, autorii îndreptarului de faţă au selecţionat un ansamblu de valori termodinamice cărora să le poată acorda suficiente garanţii de corectitudine. În general, validitatea rezultatelor este atestată pe baza concordanţei cu relaţiile termodinamice cunoscute, cu diagramele de fază şi cu alte măsurători de acelaşi tip pe sistemul dat.

Metodele de evaluare a mărimilor termodinamice sînt descrise în primul capitol al lucrării. Se enumeră şi se analizează metodele de determinare a capacităţilor calorice — date, în multe cazuri şi pentru starea de supraconductibilitate — a proprietăţilor stării gazoase, presiunilor de vapori, căldurilor de sublimare etc. Pentru aliajele binare se adaugă descrierea măsurătorilor de echilibru chimic, de coeficienţi de distribuţie şi a procedeelor calorimetriei de reacţie. În toate cazurile, prezentarea metodei este însoţită de analiza erorilor legate de ea.

În capitolele următoare sînt cuprinse tabelele mărimilor pentru 63 de elemente metalice (capitolul II) şi 168 de aliaje binare (capitolul III). Secţiunea corespunzătoare fiecărui element este alcătuită din trei părţi: I. *Discuţia* lucrărilor experimentale care au furnizat mărimile tabelate. II. *Tabelele mărimilor specifice elementelor metalice* şi anume, 1) Date pentru temperaturi joase (1—298,15° K): C_p (călduri specifice), γ_{el} (capacitate calorică electronică), $H_{st}-H_0$ (indicele *st* indicînd temperatura standard de 298,15° K); 2) Date pentru temperaturi înalte, atît la faze condensate cît şi la faze gazoase: C_p, $H_T - H_{st}$, $S_T - S_{St}$, $-\frac{F_T-H_{St}}{T}$; 3) Datele presiunii de vapori (p, ΔF_T, ΔH_T) în funcţie de temperatură şi în sfîrşit III. *Bibliografie.*

Pentru aliaje sînt tabelate: 1) valorile C_p şi γ atît pentru starea ordonată cît şi pentru cea călită la temperaturi joase şi 2) la temperaturi înalte atît pentru starea lichidă cît şi pentru cea solidă, excesul energiei libere de formare, $\Delta F^{xs} = \Delta F - RT\,[x\ln x + (1-x)\ln(1-x)]$ în funcţie de x (x fiind fracţiunea atomică a elementului aliat), coeficienţii de activitate a unei componente a aliajului relativ la componenţa pură, excesele de energie liberă parţială molară, $\overline{F}_i^{xs} = \Delta\overline{F}_i - RT \ln x_i$, precum şi tabele ale funcţiilor termodinamice ale diferitelor faze ale aliajului (C_p, ΔC_p, $\Delta H_T - \Delta H_{ST}$, $\Delta S_T - \Delta S_{St}$, ΔF_T, ΔH_T, ΔS_{St}) în funcţie de temperatură.

M. Someşan

Superconductors (Supraconductorii). Editată de M. Tannenbaum și W. V. Wright, John Wiley & Sons, Inc., London and New York, 1963, 150 p.

Acest volum include lucrările care au fost prezentate la simpozionul de supraconductibilitate (primul simpozion dedicat exclusiv supraconductorilor) care s-a ținut în 18 februarie 1962 la New York în cadrul sesiunii anuale AIME 1962.

Așa cum arată în introducere M. Tannenbaum, fenomenul supraconductibilității, descoperit în 1911 de H. Kammerlingh Onnes, a atras interesul oamenilor de știință și inginerilor din a doua jumătate a sec. al XX-lea, progresele din ultimii ani fiind uimitoare atît din punct de vedere teoretic cît și practic.

Descoperirea efectului Meissner și Ochsenfeld în 1933, dezvoltarea teoriei macroscopice de către Fritz și Heinz London în 1935 au creat o bază în interpretarea fenomenului pentru ca de curînd (1957) Bardeen, Cooper și alții să aducă noi formulări teoretice care să pătrundă în intereacțiile microscopice care dau naștere stării supraconductoare.

Problema folosirii unui material care să conducă curentul electric fără pierdere de energie este cît se poate de atractivă pentru multe aplicații tehnologice, electrice și electronice. Dezvoltarea acestor aplicații a fost și este încă îngreunată de folosirea unei tehnici criogenice auxiliare dificile. Totuși, invenția criotonului în 1956 de către Buck creează posibilități reale de aplicare a supraconductorilor în electronică. Descoperirea lui Kunzler și a colaboratorilor săi, că unele materiale rămîn supraconductoare în cîmpuri magnetice puternice în timp ce transportă curenții foarte mari, a creat posibilitatea producerii unor cîmpuri magnetice foarte puternice cu magneți supraconductori.

Cele 13 lucrări prezentate în acest volum se referă atît la unele aspecte teoretice (metalurgia și supraconductibilitatea, efectul tunel în supraconductori, apariția supraconductibilității în aliaje în cîmpuri magnetice puternice), cît și la aspectele metalurgice și de folosire practică a supraconductorilor.

În lucrarea *Metalurgia și supraconductibilitatea*, B. T. Matthias ilustrează faptul că în ultimul timp metalurgia a contribuit foarte mult la problema supraconductibilității (magneții supraconductori în forma lor prezentă), arată deosebita importanță teoretică experimentală a măsurărilor de supraconductibilitate pentru determinarea structurii electronice a aliajelor metalice, a influenței diferiților factori metalurgici (puritate, deformări plastice etc.) asupra temperaturii de tranziție spre supraconductibilitate, cu alte cuvinte starea materialului metalic.

Interesantă este expunerea plastică a unei reguli practice, dezvoltată de autor împreună cu J. K. Hulme, care a servit la prevederea sistematică a apariției supraconductibilității la noi și noi aliaje metalice, în prezent numărul total al supraconductorilor descoperiți ridicîndu-se la aproximativ 1 000.

Ivan Giaever a observat efectul tunel în supraconductori încă din anul 1960, efect al cărui principiu îl expune în articolul *Unele aspecte ale efectului tunel în supraconductori* folosind simple diagrame de energie ale metalelor în ambele stări : normală și supraconductoare. Această descoperire accentuează și mai mult posibilitățile electronice ale noilor materiale și constituie în același timp un nou instrument de interpretare a mecanismului stării supraconductoare.

Despre *Apariția supraconductibilității în cîmpuri magnetice înalte* D. P. Seraphim aduce noi precizări : drumul liber mijlociu al electronului este un element critic în determinarea compoziției soluției la care apare supraconductibilitatea în cîmpuri magnetice înalte ($l = 440 \pm \pm 100$ Å; $\rho = 1{,}3 \pm 0{,}3$ μ ohm.cm), în soluții solide pe bază de indiu. S-a putut deduce că pentru $l < 440 \pm 100$ Å energia la interfața metal normal — metal supraconductor — ΔS

devine negativ la toate temperaturile, ceea ce este în deplină concordanţă cu teoria lui Gorkov şi Abrikosov. Se sugerează că în metalele impure cînd ΔS devine negativ, dislocaţiile şi celelalte defecte structurale acţionează ca poziţii de joasă energie pentru faza supraconductoare. Rezultă deci că atît proprietăţile intrinseci (drumul liber mijlociu al electronului, căldura specifică electronică) cît şi factorii structurali (dislocaţiile etc.) prezintă importanţă la prepararea supraconductorilor pentru cîmpuri magnetice înalte. Legat de aceeaşi problemă este şi articolul *Aspectele metalurgice ale materialelor supraconductoare pentru cîmpuri magnetice înalte* de J. H. Wernick, în care se analizează efectul deformării plastice la rece şi al tratamentului termic la supraconductorii ductili (aliaje Mo-Re, aliaje Nb-Zr), asupra capacităţii de transport a curentului în cîmpuri magnetice înalte (pînă la 80 kgauss).

Pentru compuşii intermetalici cu structura β-tungsten (Nb_3Sn, V_3Si, V_3Ga), care sînt dificil de obţinut sub formă de sîrme la temperatura ordinară, se prezintă efectul caracteristicilor pulberilor elementelor componente şi al condiţiilor de sinterizare asupra proprietăţilor supraconductoare. Se discută de asemenea variaţia cu temperatura a cîmpului critic al filamentelor la densităţi joase de curent pentru unii supraconductori.

Interesant este şi articolul *Caracteristicile supraconductoare în cîmpuri magnetice înalte ale unor aliaje ductile din metale de tranziţie* de R. R. Hake, T. G. Berlincourt, D. H. Leslie. Aliajele metalice din sistemele Ti-V, Nb-Zr, Zn-Mo, Ta-Hf, Ti-Nb, Ti-Mo, Nb-Sc, Ti-Ta şi Nb-Hf sînt supraconductori în cîmpuri magnetice de 30 kgauss şi la indensităţi critice $10—10^4$ amp/cm². Aliajele care au fost deformate plastic la rece cu reduceri de 65—92% prezintă valorile cele mai mari pentru Jc ($10^3—10^4$ amp/cm²).

Urmează 5 articole al căror conţinut este legat de aliajele supraconductoare din sistemul Zr :

1. *Efectul dimensiunii şi al impurităţilor interstiţiale în supraconductorii de tip* Nb_3Zr. *Solenoizi supraconductori cu izolare metalică* de J. O. Betterton şi colaboratori.
2. *Aspectele metalurgice ale aliajelor supraconductoare* Nb-Zr de James Wong.
3. *Anizotropia curentului critic dependentă de cîmp la benzile din aliaje* Nb-Zr, de M. S. Walker şi M. J. Fraser.
4. *Curenţi critici anormali în sîrma din aliaj* Nb—25% *atm.* Zr de P. R. Aron şi H. C. Hitchcock.
5. *Prepararea şi proprietăţile sîrmei foarte subţiri din aliaj supraconductor* Nb-Zr de K. M. Olsen şi colaboratori.

Pe baza unor experienţe minuţios efectuate, autorii articolelor de mai sus analizează şi deduc concluzii foarte interesante privind influenţa a diverşi factori metalurgici (compoziţia aliajelor, condiţiile de deformare plastică, tratament termic, diametrul sîrmei, microstructura şi textura materialului metalic etc.) asupra caracteristicilor supraconductoare ale aliajelor din sistemul Nb-Zr.

De fapt aceste articole ilustrează cît se poate de elocvent importanţa metalurgiei pentru supraconductibilitate.

J. J. Hanser, studiind *Anizotropia cîmpului de tranziţie în monocristale de reniu*, deformate prin tensionare, a observat creşterea acestei anizotropii cu scăderea curentului şi dispariţia ei după recoacere la temperaturi ridicate, rămînînd numai efectul de demagnetizare. Rezultatele le explică prin anizotropia densităţii dislocaţiilor introduse prin acest mod de deformare.

O sîrmă din material metalic supraconductor într-un cîmp magnetic este adusă într-o stare intermediară prin aplicarea unui curent nu cu mult mai mare decît valoarea critică pentru acel cîmp. *Starea intermediară a unor supraconductori puternici* de V. Arp, R. Kropshot

și T. S. Craig analizează această problemă pentru Nb, Nb-Zr și Nb_3Sn, materiale la care s-a determinat apariția stării intermediare (începutul restaurării rezistenței normale) într-un domeniu larg de cîmp magnetic și curent.

În ultimul articol *Sistemul Nb-Sn. Stabilitatea domeniilor și proprietăților supraconductoare la compușii Nb_2Sn_3 și Nb_3Sn_2*, de T. B. Reed și colaboratori se prezintă caracteristicile cristalografice și proprietătile supraconductoare a doi noi compuși intermetalici Nb_2Sn_3 și Nb_3Sn_2. Se discută, de asemenea, diagrama de echilibru Nb-Sn.

În ansamblu, articolele se remarcă prin concizia lor, avînd un material grafic corespunzător, suficient pentru ilustrarea problemelor evidențiate de autori.

Consider lucrările prezentate în acest volum ca deosebit de interesante pentru inginerii metalurgi, electrotehnicienii și fizicienii din țara noastră, domeniul supraconductibilității fiind deosebit de atrăgător și util pentru mulți oameni de știință.

Șt. Zămîrcă

* * * *The metallurgy of Beryllium* (Metalurgia beriliului). Edit. Chapman & Hall, London 1963, 879 p.

Sub titlul *Metalurgia beriliului* apar lucrările originale care au fost prezentate la Conferința Internațională din 16—18 oct. 1961 de la Londra. Această conferință, după cum reiese din subiectele lucrărilor cuprinse în volumul menționat, a fost consacrată problemelor puse de prelucrarea și utilizarea beriliului, probleme care implică studiul amănunțit al proprietăților sale. Tematica conferinței, limitată la un domeniu relativ restrîns, determină o mare apropiere între subiectele lucrărilor, ceea ce a dat posibilitatea, ca printr-o bună sistematizare a cărții, lucrările efectuate de autori diferiți să fie dispuse într-o succesiune logică și să se încadreze într-un ansamblu unitar. Pentru a da o caracterizare generală a cărții, trebuie să menționăm că este formată dintr-un număr foarte mare de lucrări care acoperă în întregime domeniul pus în discuție la conferință și că lucrările cuprind un material deosebit de valoros referitor la cele mai noi aspecte ale cercetărilor asupra beriliului.

Prima parte a acestui volum intitulată *Proprietăți mecanice și fizice* cuprinde cercetări asupra fenomenelor de bază care condiționează proprietățile de plasticitate sau fragilitate ale beriliului, o atenție deosebită acordîndu-se mecanismelor după care are loc deformarea plastică sau ruperea fragilă.

În numeroase lucrări este studiat rolul pe care îl au o serie de parametri ca temperatura, puritatea, mărimea de grăunte, textura, tratamentul termic, asupra ductilității sau fragilității beriliului și asupra valorilor de rezistență la diferite solicitări.

Starea fizico-chimică a beriliului studiat este foarte diferită, ea variind de la monocristale la table puternic texturate, de la beriliu purificat prin topire zonară la beriliu cu 2% BeO obținut prin procedeele metalurgiei pulberilor. Această varietate a studiilor, atît în ceea ce privește compoziția chimică a beriliului (beriliu pur, beriliu comercial, aliaje de beriliu cu fier, siliciu, aluminiu, nichel), cît și în ceea ce privește istoricul modului său de obținere, prelucrare și tratamente termice (obținerea prin topire în vid sau metalurgia pulberilor, prelucrarea prin extruziune sau laminare etc.) face ca lucrările din prima parte a cărții să dea un tablou larg al proprietăților pe care le oferă în momentul de față beriliul.

Partea a doua poartă titlul *Beriliul în reactori* și cuprinde lucrări care se ocupă de unele proprietăți speciale ale beriliului care trebuie avute în vedere la utilizarea sa în tehnica nu-

cleară. Printre studiile din această parte revin des cele privind problemele reactivității beriliului față de bioxidul de carbon, față de aer sau față de metalele sau oxizii care împreună cu beriliul sînt întrebuințați în partea activă a reactorului. Efectul neutronilor asupra beriliului constituie subiectul unui alt șir de lucrări care se ocupă de variația proprietăților mecanice ale beriliului iradiat și de defectele structurale introduse prin iradiere. Tot în această parte găsim lucrări care se referă la tehnologia prelucrării beriliului în scopul confecționării diferitelor componente structurale ale reactorilor precum și expuneri asupra metodelor de cercetare ale acestor materiale.

De o extindere mai mică se bucură partea intitulată *Beriliul în aviație*. Cele cîteva lucrări încadrate în această parte se ocupă de rentabilitatea și utilitatea întrebuințării beriliului în aviație și în construcția de rachete. În aceste lucrări se face uz de considerații comparative din care reies avantajele beriliului față de alte materiale metalice și sînt trecute în revistă unele aplicații ale beriliului.

Ultima și cea mai voluminoasă parte a cărții, intitulată *Prepararea și fabricarea beriliului*, conține un mare număr de lucrări referitoare la operațiunile tehnologice de prelucrare, cum sînt lucrările care se ocupă de laminarea, extruziunea, forjarea, sudura sau lipirea beriliului, lucrări în care se găsesc numeroase detalii de fabricație. Tot în această parte a cărții sînt tratate probleme de obținerea lingourilor de beriliu prin topire în arc sub vid cu electrod consumabil, sinterizarea unor fabricate din pulberi, aliaje pe bază de beriliu, metode de control structural și purificarea beriliului prin metotda distilării.

Larga generalitate a acestei cărți, în limita domeniului propus, precum și abundența datelor face din ea mai repede un tratat decît o culegere de lucrări.

N. Petrescu

PUBLICAȚII PRIMITE PRIN SCHIMB DIN STRĂINĂTATE

— G. V. SAMSONOV, *Tugoplavkie soedinenia*, Metallurghizdat, Moskva, 1963.
— N. V. LITOVCENKO, B. B. DIOMIDOV, V. A. KURDIUMOVA, *Kalibrovka valkov sortovth stanov*, Metallurghizdat, Moskva, 1963.
— A. P. LIUBAN, *Analiz iavlenii domenovp protessa*, Metallurghizdat, 1963.
— * * * *Primenenie vakuuma v metallurghii*, Izd. Akad. Nauk SSSR, Moskva, 1963.
— A. K. VALTER, I. N. PLAKSIN, M. I. GOLDIN, *Avtomaticeskii kontrol plotnosti jelezorudnoi pulpi gamma-luciami*, Izd. Harkovskogo universiteta, Harkov, 1962, 244 p.
— Izvestiia Akademii Nauk SSSR, Metallurghia i toplivo, Moskva, 1962.
— Obogaşcenie Rud, Leningrad, 1963.
— Sbornik Naucinîh Trudov, Detali Maşin, Minsk, 1959.
— Trudî Tallinskogo Politehniceskogo Instituta, Seria A, nr. 193, 194, 195, 199 şi 202, Tallin, 1962.
— Izvestiia Vîşih Ucebnîh Zavedenii Fizika, Tomsk, 1963.
— Visnik Kiivskogo Universitetu, Seria Fiziki ta Himii, Kiev, 1962.
— Korose a Ochrana Materialu, Praha, 1963.
— Sborník Vysokého Učení Techniceského v Brne, 1963.
— M. SMIALCOVSKI, *Hydrogen in Steel*, Pergamon Press, London-Vydáwnictwa Naukovo Techniczne, Warszawa, 1962, 452 p.
— M. SZCZEPANSKI, *The Brittleness of Steel*, John Wiley & Sons, London and New York, 1963.
— Archiwum Hutnictwa, Warszawa, 1963.
— McLEAN, *Mechanical Properties of Metals*, John Wiley & Sons, London and New York, 1962, 401 p.
— J. B. SCHROEDER, *Metallurgy of Semiconductor Materials* (A.I.M.E. vol. 15) John Wiley & Sons, London and New York, 1962, 412 p.
— W. D. WILKINSON, *Uranium Metallurgy*; vol. I *Uranium Process Metallurgy*; vol. II *Uranium Corrosion and Alloys*, John Wiley & Sons, London and New York, 1962, 755 p. + 750 p.
— M. TANNENBAUM and W. V. RIGHT, *Superconductors*, A.I.M.E. John Wiley & Sons, London and New York, 1963, 149 p.
— D. L. Mc BRIDE and T. E. DANCY, *Continuous Castings*, A.I.M.E. John Wiley & Sons, London and New York, 1963, 255 p.
— C. E. SIMS, *Electric Furnace Steelmaking*, vol. I *Design Operation and Practice*; vol. II *Theory and Fundamentals*, John Wiley & Sons, London and New York, 1963.
— F. S. SISCO and E. EPREMIAN, *Columbium and Tantalum*, John Wiley & Sons, London and New York, 1963, 635 p.

— P. A. BECK, *Electronic Structure and Alloy Chemestry of the Transition Elements*, A.I.M.E., John Wiley & Sons, London and New York, 1963, 170 p.
— G. THOMAS and J. WASHBURN, *Electron Microscopy and Strength of Crystals*, John Wiley & Sons, London and New York, 1963, 1022 p.
— C. W. SPENCER and F. E. WERNER, *Iron and its Dilute Solid Solutions*, A.I.M.E., John Wiley & Sons, London and New York, 1963, 339 p.
— R. HULTGREN, R. L. ORR. P. D. ANDERSON and K. K. KELLEY, *Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys*, John Wiley & Sons, London and New York, 1963, 963 p.
— J. B. GOODENOUGH, *Magnetism and the Chemical Cond, Interscience Monographs on Chemestry, Inorganic Chemestry*, Section Editor F. A. Cotton, vol. I, John Wiley & Sons, London and New York, 1963, 393 p.
— M. SEMCHYSHEN and I. PERLMUTTER, *Refractory Metals and Alloys*, A.I.M.E. vol. 17, John Wiley & Sons, London and New York, 1963, 448 p.
— J. J. GILMAN, *The Art and Science of Growing Crystals*, John Wiley & Sons, 1963, 493 p.
— G. R. BASHFORTH, *The Manufacture of Iron and Steel*; vol. IV *The Mechanical Treatment of Steel*, Chapman & Hall, London, 1962, 276 p.
— *The Metallurgy of Beryllium*, Chapman & Hall, London, 1963, 879 p.
— N. L. ALLPORT and J. E. BROCSOPP, *Colorimetric Analysis*; vol. 2, *Metals, Acid Radicles and Organic Substances*, Second Edition, Chapman & Hall, London, 1963, 368 p.
— E. V. KLEBER and B. LOVE, *Technology of Scandium, Yttrium and the Rare Earth Metals*, Pergamon Press, 1963, 205 p.
— *Bibliography on Cobalt-Nickel Alloy Properties*, References from 1927—1960, Abstracts from 1955—1960, Bruxelles, 30 p.
— P. ADÉNIS et P. BLANCHARD, *Fragilité et Fragilisation des Métaux et Alliages*, Dunod, Paris, 1963, 207 p.
— CH. CRUSSARD, G. SAADA, J. PHILIBERT, *Le frottement intérieur des métaux*, Institut de Recherches de la Sidérurgie Française, Comptes rendus du colloque tenu à Saint-Germain-en-Laye les 13 et 14 octobre 1960, Editions Métaux, 170 p.
— J. B. POLAR, *Guide to Corrosion Resistance*, Climax Molybdenum Company A division of American Metal Climax, Inc., New York— Paris 1961, 270 p.
— ANNUARIO A.I.M. (Associazione Italiana di Metallurgia) Milano, 1962.
— A. SCORTECCI, *La riduzione dei minerali di ferro al basso-forno con carboni di bassa qualità*, Genova, 1961, 20 p.
— HÖGANÄS Iron Powder Handbook, vol. I, *Basic Information on Iron Powder Metallurgy*, 1957—1962.
— K. SCHWABE, *Korrosion und Passivität der Metalle*, Dissertation, Technische Hochschule Dresden, 1962.
— J. GERLACH, *Grundlagen der Metallherstellung durch Druckaufschluss und Druckreduktion*, Dissertation, Technische Universität, Berlin, 1962.
— H. J. WERNITSCH, *Das Korrosionsverhalten von Stahlradiatoren unter Berücksichtigung der Herstellungs- und Betriebsbedingungen*, Dissertation, Reinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, 1962.
— A. LEHTINEN und J. SALOKANGAS, (Finland), *Ultraschall in der Untersuchung von Gusseisen mit Kugelgraphit in flüssigen Zustand und beim Erstarren* (Zeitschrift für angewandte Physik, 1962, Heft 9, Würzburg).

F 1162

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

Tomul VIII 1963

INDEX ALFABETIC

	Nr.	Pag.
METALURGIE FIZICĂ		
BOLGIU M. şi BOLGIU O., Observaţii asupra aluminiului	2	155
CISMARU D. şi CISMARU D. G., Efectul cîmpului magnetic asupra vitezei de oxidare a fierului	1	23
COLAN H., DOMŞA A., PÁLFALVI A., NICOLAE V. şi BOTHA L., Cercetări asupra protejării molibdenului prin siliciere	4	397
CRUCEANU E. şi IONESCU-BUJOR S., Relaţii între microduritate, lărgimea benzii interzise şi distanţa interatomică la compuşii de tip AII BVI	4	391
DUMITRESCU TR., IONESCU ST. C. şi SOLACOLU M., Aspecte ale procesului de formare a bainitei în cîteva oţeluri carbon şi aliaje Fe-C-Mn	2	131
PETRESCU N. şi SOMEŞAN M., Contribuţii la studiul substructurii celulare în aluminiu aliat cu cupru	3	265
PROTOPOPESCU M., ZĂMÎRCĂ ŞT. şi PETRESCU N., Determinarea caracteristicilor frigoelementelor din aliaje semiconductoare cu bază de telur	3	255
RACZKA J., Viteza de grafitizare a fontei albe în domeniul temperaturilor critice (670—750°C)	1	7
ROTENSTEIN B., DRĂGAN N., STAICU L. şi HUBERT H., Influenţa borului asupra descompunerii izoterme a austenitei în oţelul 40C10	2	111
ROTENSTEIN B., DRĂGAN N., STAICU L., HUBERT H. şi IACOB M., Contribuţii la studiul transformării austenitei subrăcite în oţeluri carbon	4	375
TEORIA PROCESELOR METALURGICE		
ISPAS M., DUMITRU L. şi SEGAL E., Unele aspecte ale folosirii gazului metan în procesul de reducere	2	179
PRJIBYL J., Efectul chimic al mediului asupra oţelului lichid după evacuarea din cuptor	4	425
SOFRONI L. şi NICOLOIU E., Cercetări privind descompunerea gazului metan în timpul barbotării în fonta lichidă	2	191
SOFRONI L. şi NICOLOIU E., Consideraţii privind mecanismul modificării fontelor prin barbotarea azotului	4	409
METALURGIA METALELOR NEFEROASE		
RADU S. şi NIEDERKORN I., Contribuţii la obţinerea aluminiului de înaltă puritate	1	31
METALURGIA PULBERILOR		
OPRESCU I., Studiul proprietăţilor materialelor metaloceramice din sistemul Al-Al_2O_3, elaborate din pulberi atomizate oxidate artificial	1	45

	Nr.	Pag.
OPRESCU I., Unele aspecte teoretice privind elaborarea şi proprietăţile materialelor Al-Al_2O_3 obţinute din pulberi atomizate oxidate artificial . . .	3	277
PRELUCRAREA METALELOR PRIN DEFORMAŢII PLASTICE		
PAVLOV M. I. şi DRĂGAN I., Cercetări privind influenţa regimurilor de reducere prin laminare la rece asupra proprietăţilor electrice, magnetice şi gradului de texturare a tablelor de transformator	4	443
APLICAŢIILE ENERGIEI NUCLEARE ÎN METALURGIE		
LĂBUŞCA EL., ANDREESCU N. şi MOŢOC C., Efectele iradierii cu neutroni asupra structurii şi proprietăţilor magnetice ale feritelor de mangan şi lithiu de mare permeabilitate	2	215
PREPARAREA MINEREURILOR ŞI MATERIALE AUXILIARE		
CÎNDEA-MUNTEAN V., Studiul cineticii de degazare a cărbunilor	2	201
CÎNDEA-MUNTEAN V., Cinetica de desulfurare a cărbunilor energetici . . .	3	331
CÎNDEA-MUNTEAN V., Asupra mecanismului desulfurării cărbunilor cu gaze	4	461
GURAN M., Studiul unui traductor spectro-fotometric pentru reglarea automată a consumului de xantat în instalaţiile de flotaţie	1	65
HUBER PANU I., PANDELESCU C. şi PROTOPOPESCU A., Influenţa aeraţiei asupra flotaţiei minereurilor foarte fin măcinate	3	297
IONESCU D., PĂUN A. şi DOBRESCU EL., Posibilităţi de îmbunătăţire a procesului de semicarbonizare în strat fluidizat pentru necesităţile cocsului metalurgic	1	75
NOTE		
COVACEVICI V., Cercetări privind îmbunătăţirea construcţiei şi compoziţiei dopurilor de turnare	3	341
DUMITRESCU TR., ZĂMÎRCĂ ŞT., KATHREIN A. şi FISCHGOLD R., Influenţa tehnologiei de deformare plastică asupra calităţii tablelor subţiri din aliaj 80% Ni-20% Cr	4	473
ISPAS M., Cîteva date experimentale privind folosirea gazului natural la reducerea minereurilor de fier	3	353
INFORMAŢII		
CORNEA I., Conferinţa de coroziune a metalelor de la Varşovia (6—8 februarie 1963)	3	357
PROTOPOPESCU A., Conferinţa internaţională de metalurgia pulberilor . . .	2	231
SOFRONI L., A V-a Conferinţă a turnătorilor din R. P. Polonă	2	233
VANCI GH., Consfătuirea ştiinţifică romîno-sovietică privitoare la chimia fizică a electroliţilor topiţi	1	91
RECENZII		

15

E R A T Ă

La pagina	rîndul:	în loc de:	se va citi :
19	5	$w_i = \psi_i K e^{-K_i t}$	$w_i = \psi_i K_i e^{-K_i t}$

Studii și cercetări de metalurgie nr. 1/1964

LUCRĂRI APĂRUTE ÎN EDITURA ACADEMIEI R.P.R.

TRAIAN SĂLĂGEAN, **Fenomene fizice şi metalurgice la sudarea cu arcul electric a oţelurilor**, 219 p., 12,10 lei.

VASILE MARCU, **Metalizarea prin pulverizare**, 340 p., 21 lei.

SUZANA GÎDEA, MARIUS PROTOPOPESCU, DOLPHI DRIMER, **Metalurgia fizică a semiconductorilor**, 501 p. + 3 pl., 31 lei.

T. OROVEANU, **Scurgerea fluidelor prin medii poroase neomogene**, 329 p., 16,30 lei.

A. CĂLUŞARU, **Depunerea electrolitică a metalelor în formă dispersă**, 320 p. + 3 pl., 21,40 lei.

V. VISARION, **Elemente pentru calculul plăcilor curbe subţiri elastice**, 386 p., 16,80 lei.

* * * **Tehnica nucleară în sprijinul producţiei**, 253 p. + 1 pl., 14,30 lei.

N. TIPEI, V. N. CONSTANTINESCU, AL. NICA şi O. BITĂ, **Lagăre cu alunecare (calcul, proiectare, ungere)**, 436 p., 23,70 lei.

P.P. TEODORESCU, **Probleme plane în teoria elasticităţii**, 996 p. + 6 pl., 42,80 lei.

E. ZAHARESCU, **Contribuţii la studiul capacităţii portante a fundaţiilor**, 200 p. + 4 pl., 16,40 lei.

M. SOARE, **Application des équations aux differences finies au calcul des coques**, 460 p., 33,30 lei.

C. PENESCU, **Automatica şi telemecanica sistemelor energetice**, vol III, 417 p. + 9 pl., 30,20 lei.

GR. C. MOISIL, **Circuite cu tranzistori**, vol. I, 142 p., 8,25 lei ; vol. II, 156 p., 8,55 lei.

Revista apare de 2 ori pe an.

Prețul unui abonament este de 36 lei.
În țară abonamentele se fac la oficiile poștale, agențiile poștale, factorii și difuzorii voluntari din întreprinderi și instituții.

Orice comandă din străinătate (numere izolate sau abonamente) se face prin:

CARTIMEX

Căsuța poștală 134 — 135
București
R. P. Romînă

sau prin reprezentanții săi din străinătate

St. cerc. metalurg. Vol. 9 Nr. 1 p. 1 — 100 București 1964

I. P. „Informația". c. 5497

Lei 18.

F 1162

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

TOMUL 9, Nr. 2, 1964

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

COMITETUL DE REDACȚIE

Acad. ȘT. NĂDĂȘAN — redactor responsabil; prof. I. HUBER PANU, membru corespondent al Academiei R.P.R. — redactor responsabil adjunct; membri: prof. GH. VANCI; prof. ȘT. MANTEA; prof. O. BOLGIU; ing. C. PANDELESCU; ing. TR. SĂLĂGEANU; ing. E. IOVIȚIU; ing. TR. DUMITRESCU; ing. L. SOFRONI — secretar de redacție.

Pentru a vă asigura colecția completă și primirea la timp a revistei, reînnoiți abonamentul dv. pe anul 1965.

În țară, abonamentele se primesc la oficiile poștale, agențiile poștale, factorii poștali și difuzorii de presă din întreprinderi și instituții.

Comenzile de abonamente din străinătate se primesc la CARTIMEX, București, Căsuța poștală 134—135 sau la reprezentanții săi din străinătate.

Manuscrisele, cărțile și revistele pentru schimb, precum și orice altă corespondență se trimit la Comitetul de redacție pe adresa: Cal. Victoriei nr. 125, București.

STUDII ȘI CERCETĂRI DE METALURGIE
apare de două ori pe an

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

Tomul 9, nr. 2 1964

SUMAR

Pag.

METALURGIE FIZICĂ

O. BOLGIU, V. TRIŢĂ şi M. DUMITRESCU, Contribuţii la precizarea diagramei de echilibru a sistemului Fe-Cr. între 20 şi 1 000 °C 103
N. PETRESCU, ŞT. ZĂMÎRCĂ şi M. SOMEŞAN, Studiul stabilităţii structurale a compusului semiconductor InAs 119
TR. DUMITRESCU, C. ŞT. IONESCU şi A. GUŢU, Asupra proprietăţilor mecanice ale structurilor de transformare izotermă a austenitei pentru cîteva oţeluri slab aliate 129
B. ROTENSTEIN şi L. STAICU, Modificări structurale la transformarea izotermă a austenitei într-un oţel Cr-Si-Mo cu 5% Cr 147
N. SASSU, Influenţa tratamentului termomecanic la temperaturi superioare (TTMTS) asupra proprietăţilor mecanice, microstructurii şi structurii cristaline fine ale oţelurilor silicioase 161
I. DRAGOMIR, Studiul experimental al structurii aliajelor Fe-P în stare lichidă prin metoda tensiunii superficiale şi a densităţii 179
L. SOFRONI şi E. NICOLOIU, Cercetări privind modificarea fontelor prin tratarea cu gaz metan 195

PRELUCRAREA METALELOR PRIN DEFORMĂRI PLASTICE

V. S. SMIRNOV şi V. CHIRIŢĂ, Influenţa forţelor de inerţie asupra prinderii metalului de către cilindrii laminorului 205

PROBLEME METALURGICE LA SUDARE

C. C. TEODORESCU, Influenţa variaţiilor de temperatură asupra liniei de cale ferată sudată continuu 223
G. L. PETROV şi A. MILLION, Contribuţii la studiul influenţei difuziei hidrogenului asupra formării fisurilor în îmbinări sudate 253

ÎNCERCĂRI DE MATERIALE METALICE

Pag.

M. RAȚIU și R. PREXL, Influența vitezei de încărcare asupra măsurării durității Rockwell 275

I. HAJDU, Verificarea ecuației mecanice de stare și determinarea curbelor de fluaj echivalente pentru temperatura $T = 400\,^{\circ}C$ la un oțel moale . . . 289

PREPARAREA MINEREURILOR ȘI MATERIALE AUXILIARE

I. HUBER PANU, C. PANDELESCU și A. PROTOPOPESCU, Contribuții la studiul flotației minereurilor foarte fine cu aer degajat din soluție . . . 309

LUIGI DOBRESCU, Unele aplicații ale calculului statistic în flotație 335

AL. BRANISKI, Produse refractare magnezitice, cromomagnezitice și corindonice nearse, legate cu ciment aluminos de bariu 353

Ș. SOLACOLU și M. ROTARU, Lianți pentru refractare magnezitice și cromomagnezitice 361

DIN ISTORIA METALURGIEI

HORIA COLAN, Cu privire la primele cercetări românești în domeniul metalografiei 373

REFERATE

ȘT. ZĂMÎRCĂ, N. PETRESCU, M. SOMEȘAN și M. PROTOPOPESCU, Unele aspecte ale obținerii compusului semiconductor InAs 383

I. DRAGOMIR, Unele considerații asupra studiului experimental al structurii și al proprietăților metalelor și aliajelor în stare lichidă 389

RECENZII 399

ST. CERC. METALURG. TOM. 9 NR. 2 P. 101–416 BUCUREȘTI 1964

CONTRIBUȚII LA PRECIZAREA DIAGRAMEI DE ECHILIBRU A SISTEMULUI Fe-Cr ÎNTRE 20 și 1 000°C[1])

DE

O. BOLGIU, V. TRIȚĂ și M. DUMITRESCU

STADIUL ACTUAL

Diagrama de echilibru a sistemului Fe-Cr în stare solidă constituie încă o problemă nerezolvată, cu toate studiile, foarte numeroase, care i-au fost consacrate în decursul timpului. În măsura în care va fi necesar expunerii, ne vom referi la unele dintre aceste studii. O bibliografie amplă este dată de M. Hansen [1] și de W. B. Pearson [2].

În stadiul actual al cunoștințelor se poate afirma cu certitudine că, în stare de echilibru sub 500°C, aliajele Fe-Cr sînt alcătuite din soluție solidă α cu structură cubică centrată în spațiu [3], [4].

Deasupra temperaturii de 500°C există un domeniu cu fază σ, semnalată [5] încă din 1923, cu structură tetragonală [6].

Limitele, încă discutate, ale fazei σ și ale domeniului $\alpha + \sigma$, considerate astăzi cele mai probabile, sînt cele determinate de A. J. Cook și F. W. Jones [7] deasupra temperaturii de 600—700°C.

Este certă și existența unui domeniu γ peste cca. 815°C, precum și a unui domeniu $\alpha + \gamma$, destul de puțin precizat [1].

S-a luat în considerare [8]—[11] și un compus Cr_3Fe.

G. Pomey [12] aduce argumente pentru existența unei faze α_d, dezordonată la temperaturi ridicate, și a unei faze α_o, ordonată la temperaturi mai joase. Existența acestor faze este susținută și în lucrări ulterioare de G. Pomey și colaboratori [13], [14] și de E. Josso [15].

Existența fenomenelor de fragilitate și alte proprietăți la aliajele Fe-Cr îmbătrînite între 400 și 500°C a dus la concluzia precipitării unei faze cu mult crom [16], care dispare printr-o scurtă revenire la 600°C.

---

[1]) Publicat în „Rev. roum. des sci. techn. — Métallurgie" 1964, nr. 2.

St. cerc. metalurg., tom. 9, nr. 2, p. 103—118, București, 1964.

Diagrama de echilibru între 0 și 1 000°C, acceptată mai general pe baza datelor existente, este redată în figura 1. R. O. Williams și H. W. Paxton [17], luînd în considerare fenomenele care decurg din îmbătrînirea aliajelor Fe-Cr, au propus diagrama din figura 2, în care limita

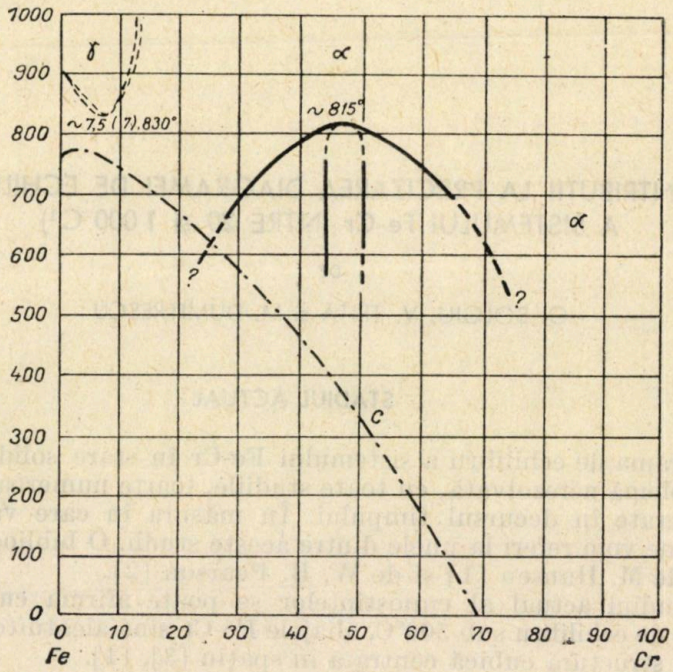


Fig. 1. — Diagramă de echilibru a sistemului Fe-Cr între 0 — 1000 °C, acceptată în genere în momentul de față [1].

superioară a domeniului cu precipitări este indicată pe baza datelor de duritate, măsurători magnetice și rezistență electrică.

Într-o lucrare ulterioară [18], R. O. Williams discută și eventualitatea existenței compusului Cr_3Fe și a unor soluții solide α și α_0 în ipoteza unei diagrame de tipul celei din figura 3. Pe baza studiului a două aliaje noi, unul cu 75% at. Cr și altul cu 35% în greutate Cr, prin extracția precipitatului prin dizolvarea fazei α, a determinării prin difracție de neutroni și determinări de variație a rezistivității electrice cu temperatura, R. O. Williams [18] propune o nouă diagramă, reprodusă în figura 4. În această diagramă, limita superioară a domeniului cu precipitări apare aproape simetrică pentru aliajele cu peste 50% at. Cr și cu sub 50% at. Cr.

În linii mari, acesta este stadiul cunoștințelor actuale asupra diagramei de echilibru a sistemului Fe-Cr.

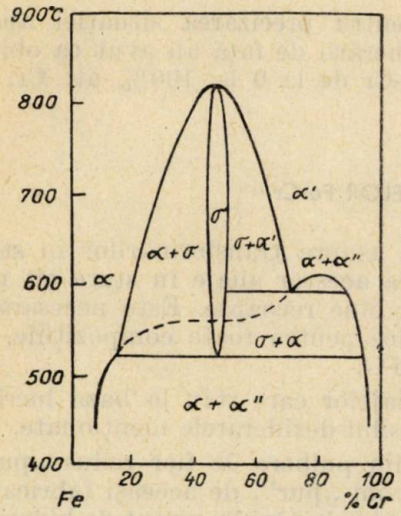


Fig. 2. — Diagramă de echilibru Fe-Cr între 0 și 1 000 °C, propusă de R.O. Williams și H. W. Paxton [17].

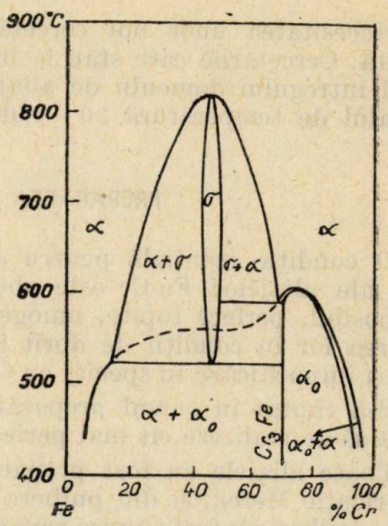


Fig. 3. — Diagramă de echilibru Fe-Cr, discutată de R. O. Williams [18].

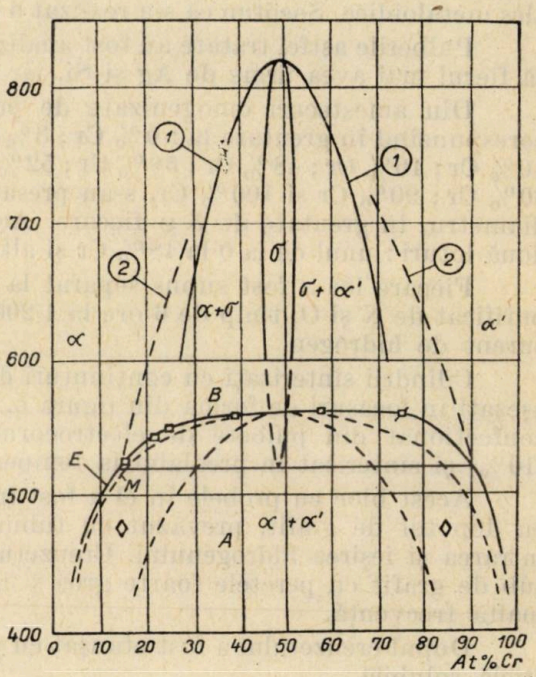


Fig. 4. — Diagramă de echilibru Fe-Cr, propusă de R. O. Williams [18].

Necesitatea unor noi cercetări pentru precizarea situației apare evidentă. Cercetările care stau la baza lucrării de față au avut ca obiect studiul întregului domeniu de aliaje Fe-Cr de la 0 la 100% at. Cr, în intervalul de temperatură 20 —1 000°C.

PREPARAREA ALIAJELOR Fe-Cr

O condiție esențială pentru studii asupra transformărilor în stare solidă ale aliajelor Fe-Cr este obținerea acestor aliaje în stare cît mai pură posibil, perfect topite, omogene și bine recoapte. Este necesară și obținerea lor în condiții de dorit identice pentru toate compozițiile, cu evitarea impurificării în special cu C, N și O.

S-a căutat în cursul preparării aliajelor care stau la baza lucrării de față să se realizeze cît mai perfect posibil dezideratele menționate.

Toate aliajele au fost preparate din pulbere de fier redus „pur", de fabricație Merck, și din pulbere de crom „pur", de aceeași fabricație. Ambele pulberi au fost supuse separat unei calcinări în curent de hidrogen umed, timp de 2 h la 1 000°C, în tub și nacele de sticlă de cuarț. Apoi s-a trecut peste ele hidrogen uscat purificat de O și N timp de 1 h la 1 000°C și s-au răcit tot în curent de hidrogen purificat și uscat. S-a constatat în timpul acestor calcinări formarea unor inele colorate la ieșirea tubului de sticlă de cuarț din cuptor, ceea ce denotă eliminarea impurităților mai ales metaloidice. Socotim că s-a realizat o eliminare avansată a carbonului.

Pulberile astfel tratate au fost analizate spectrografic și s-a constatat că fierul mai avea urme de Ag și Si, iar cromul era spectral pur.

Din amestecuri omogenizate de pulberi de Cr și Fe în proporții corespunzînd în greutate la : 0% Cr ; 3% Cr ; 10% Cr ; 20% Cr ; 30% Cr ; 40% Cr ; 46% Cr ; 48% Cr ; 50% Cr ; 52% Cr ; 54% Cr ; 60% Cr ; 70% Cr ; 80% Cr ; 90% Cr și 100% Cr, s-au presat, cu 5 t/cm^2, cilindri de 10 mm diametru, în greutate de 5 g fiecare. Acești cilindri au fost împărțiți în două loturi : unul de la 0 la 48% Cr și altul de la 50 la 100% Cr.

Fiecare lot a fost supus separat la sinterizare, în hidrogen uscat și purificat de N și O, timp de 6 ore la 1 200°C. Răcirea s-a făcut lent tot în curent de hidrogen.

Cilindrii sinterizați cu conținuturi de crom de la 50 la 100% au fost așezați în locașuri de forma din figura 5, amenajate într-un bloc cilindric confecționat din pulbere de electrocorund (90%) și alumină calcinată (10%) și sinterizat în prealabil la temperatura de 1 400°C.

Acest bloc cu probele în el a fost introdus într-un creuzet de grafit cu dop tot de grafit, prevăzut cu tuburi din carbură de siliciu pentru intrarea și ieșirea hidrogenului. Creuzetul de grafit a fost așezat într-un tub de grafit cu peretele foarte gros și introdus în spira unui cuptor cu înaltă frecvență.

Dopul creuzetului a fost etanșat cu pastă de electrocorund cu puțină sticlă solubilă.

Topirea și răcirea s-au făcut în curent de hidrogen purificat și uscat. Temperatura a fost suficient de mare, așa încît a determinat topirea cilindrilor, chiar și a celui cu crom 100%, și curgerea topiturii din locașul cilindric în cel prismatic, vizibile în figura 5. Apreciem la 1 900°C tempe-

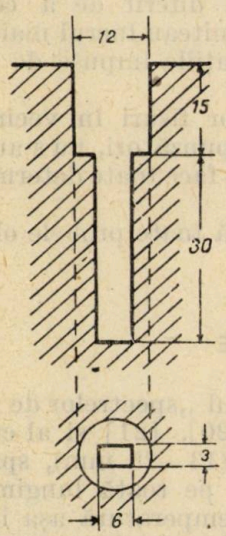


Fig. 5. — Forma locașurilor din blocul de electrocorund în care au fost topite aliajele cu peste 50% at. Cr.

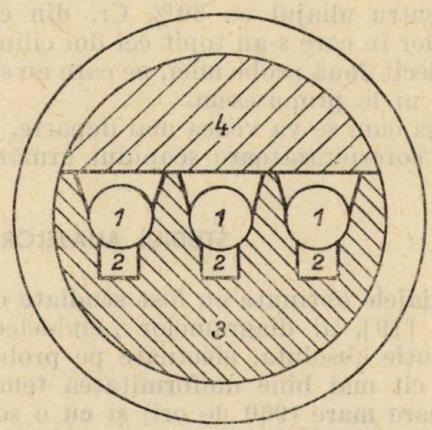


Fig. 6. — Secțiune în blocul refractar cu locașurile în care s-au topit probele cu aliajele Fe-Cr cu mai puțin de 50% at. Cr.

ratura finală. Probele topite și răcite în hidrogen au fost supuse apoi la trei cicluri succesive de recoacere în vid, prin încălzire pînă la 1200°C cu 3°C pe minut și răcire cu cuptorul. S-a ales acest tip de recoacere după constatarea că o probă cu 70% Cr supusă la patru cicluri de dilatație, în condițiile alese pentru recoacere, prezintă aceeași curbă de dilatație la al treilea și la al patrulea ciclu. Am considerat că în aceste condiții recoacerea este suficientă și materialul stabilizat.

Pentru fiecare din aliaje au fost topiți cîte doi cilindri și s-au obținut cîte două probe prismatice de cca. 25 × 6 × 3 mm, care au servit la determinările ulterioare.

Lotul de probe cu 0—48% Cr a fost tratat identic, cu excepția topirii, care s-a făcut în locașuri (fig. 6, *1—2*) amenajate într-un cilindru de magnezită (fig. 6, *3—4*) îmbrăcat într-un înveliș făcut din pulbere de electrocorund cu alumină calcinată și puțină apă.

Cilindrul cu probele a fost introdus într-un cuptor cu tub de silit așezat orizontal. Așa fiind, topirea s-a făcut în spațiu închis. Temperatura s-a măsurat pînă la 1 600°C cu un termocuplu Pt-Pt Rh și a fost apoi ridicată pînă la circa 1 650°C. La scoaterea din bloc, probele aveau luciu metalic fără pătură de oxidare.

Răcirea s-a făcut în blocul în care s-a făcut topirea. Probele obținute, de formă similară celor din primul lot, au fost recoapte la 1 000°C circa o oră în hidrogen uscat și purificat, iar apoi s-a continuat recoacerea lor în vid ca și pentru lotul precedent.

Topirea probelor cu 0—48% Cr s-a făcut diferit de a celor cu 50—100% Cr, deoarece punctele lor de topire permiteau lucrul mai comod în cuptorul cu tub de silit și fără toate complicațiile impuse de topirea în condițiile descrise pentru celelalte probe.

Pentru aliajul cu 30% Cr, din cauza unor fisuri în vecinătatea locașurilor în care s-au topit cei doi cilindri corespunzători, nu s-au putut obține decît două probe mici, pe care nu s-au putut face toate determinările pe care ni le propusesem.

Așa cum se va vedea mai departe, credem că toate probele obținute au fost corespunzătoare scopului urmărit.

STUDIUL ALIAJELOR OBȚINUTE

Aliajele obținute au fost studiate cu ajutorul „spectrelor de temperatură" [19], al diagramelor „endoelectrice" [20], [21] și al curbelor de dilatație absolută, efectuate pe probe scurte (13—25 mm), spre a se asigura cît mai bine uniformitatea temperaturii pe toată lungimea, cu amplificare mare (960 de ori) și cu o scară de temperatură așa încît să iasă cît mai bine în evidență, pe curbe, domeniile și punctele caracteristice. Toate diagramele și curbele de dilatație au fost înregistrate optic.

Întrucît metoda spectrelor de temperatură și cea a diagramelor „endoelectrice" nu sînt încă suficient de difuzate, reamintim pe scurt în ce constau.

Spectrul de temperatură este o analiză termică diferențială efectuată în vid și fără etalon, așa încît una din sudurile termocuplului diferențial se găsește în proba de studiat și cealaltă la 2—3 mm distanță în vid (fig. 7). Încălzirea probei și a sudurii din vid se face prin radiație.

La începutul încălzirii, proba absoarbe o cantitate de căldură mult mai mare decît sudura din vid a termocuplului diferențial, ceea ce face ca toate spectrele de temperatură să înceapă printr-o buclă endotermă care poate masca eventualele transformări ale probei. Începînd încălzirea de la temperatura ambiantă (cca. 20°C) cu 5°C pe minut, rezultă că transformările probei, care nu sînt însoțite de un efect termic destul de mare, nu vor apărea sensibil pe diagramă pînă aproape de 100°C, cînd încălzirea probei și a sudurii din vid începe să se facă în același ritm, atîta timp cît nu intervin transformări.

Diferența de temperatură dintre sudura din probă și cea din vid, dată de galvanometrul cu oglindă la care este legat termocuplul diferențial, marchează toate modificările pe care le suferă căldura specifică a probei. La metalele de tranziție, la aceste modificări contribuie, cum este bine cunoscut, și electronii, așa încît spectrele de temperatură vor marca și transformările de natură electronică.

Diagramele endoelectrice pentru materiale în stare solidă [20], [21] se bazează pe faptul că, încălzind o baghetă dintr-un material oarecare legată electric prin două fire identice la un galvanometru (fig. 8), în timpul încălzirii ia naştere un curent electric, care a fost numit curent endoelectric şi care variază simultan cu transformările produse în materialul în curs

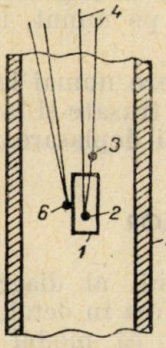


Fig. 7. — Schemă de montaj pentru înregistrarea spectrelor de temperatură :
1 — proba ; *2* — sudura termocuplului diferenţial în probă ; *3* — sudura termocuplului diferenţial în vid ; *4* — firele care leagă termocuplul diferenţial de galvanometrul dispozitivului de înregistrare ; *5* — tubul în care se face vidul şi care este pus în cuptor ; *6* — sudura termocuplului care serveşte la reglarea vitezei de încălzire.

de încălzire. Curentul endoelectric la o anumită temperatură este funcţie de masa probei care este supusă la încălzire. Înregistrînd optic variaţia

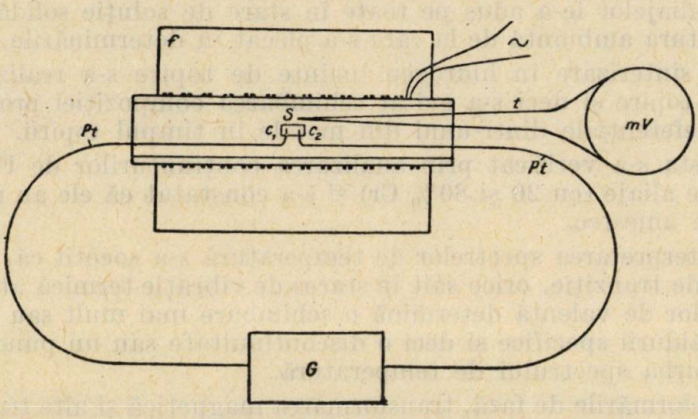


Fig. 8. — Schema de principiu pentru trasarea diagramelor endoelectrice :
b — bagheta din material de studiat ; *Pt* — conductori de platină ; c_1 şi c_2 — contactele dintre firele de platină şi materialul de studiat ; *f* — cuptor electric fără inducţie cu rezistenţă metalică în elice dublă, cu temperatură reglabilă ; *t* — termoelement pentru măsurarea temperaturii probei ; *MV* — milivoltmetru pentru măsurarea temperaturii ; *G* — galvanometru cu înregistrare optică.

curentului endoelectric cu temperatura, se obţine o imagine a transformărilor materialului în timpul încălzirii.

Pentru trasarea spectrelor de temperatură şi a diagramelor endoelectrice, încălzirea probelor trebuie făcută în mod continuu, crescător şi pe cît posibil uniform.

Au fost înregistrate spectre de temperatură pentru toate aliajele. Diagrame endoelectrice au fost înregistrate pentru aproape toate aliajele, afară de cele cu 30 și 90% Cr, la care formele și dimensiunile probelor obținute la topire nu au permis aceasta.

Curbe dilatometrice au fost trasate de asemenea pentru toate aliajele.

Înregistrarea spectrelor de temperatură și a diagramelor endoelectrice s-a făcut încălzind probele cu circa 5°C pe minut, iar a curbelor dilatometrice încălzind cu 3°C pe minut.

Determinările au fost înregistrate în genere numai la încălzire, cu excepția unor curbe dilatometrice, care au fost trasate și la răcire pentru a se vedea reversibilitatea unor transformări și deplasarea lor la răcire.

INTERPRETAREA REZULTATELOR

Scopul trasării spectrelor de temperatură, al diagramelor endoelectrice și al curbelor de dilatație a fost stabilirea în detaliu a diagramei de echilibru a sistemului Cr-Fe. S-a considerat că modul de preparare al aliajelor a determinat un grad de puritate destul de înaintat. Prin prepararea aliajelor din pulberi omogenizate și sinterizate înainte de topire în probe mici (5 g), s-au realizat aliaje omogene. Recoacerea în condițiile arătate a aliajelor le-a adus pe toate în stare de soluție solidă omogenă la temperatura ambiantă de la care s-a plecat în determinările ulterioare.

Prin sinterizare în hidrogen înainte de topire s-a realizat alierea înainte de topire și deci s-a evitat schimbarea compoziției probelor prin pierderi preferențiale dintr-unul din metale în timpul topirii.

Aceasta s-a verificat prin analizarea conținuturilor de Fe și Cr la două dintre aliaje (cu 20 și 80% Cr) și s-a constatat că ele au rămas cele inițiale din amestec.

În interpretarea spectrelor de temperatură s-a socotit că, la aliajele de metale de tranziție, orice salt în starea de vibrație termică atomică sau a electronilor de valență determină o schimbare mai mult sau mai puțin bruscă a căldurii specifice și deci o discontinuitate sau un punct caracteristic pe curba spectrului de temperatură.

Transformările de fază, transformarea magnetică și alte transformări în interiorul aceleiași faze, care au fost numite „subalotropice" [22], indiferent dacă ele sînt datorite unui salt în starea de vibrație atomică sau unei schimbări de ordin electronic, trebuie să fie marcate prin schimbări mai mult sau mai puțin bruște pe spectrul de temperatură.

La transformările de fază indiferent de natura lor, de viteza cu care au loc și de faptul că ele sînt totale sau parțiale, în momentul cînd ele încep trebuie să apară pe spectrul de temperatură o deviație de la alura de pînă atunci.

În momentul terminării transformării, de asemenea trebuie să apară o schimbare pe spectrul de temperatură. Stările metastabile vor apărea clar și, bineînțeles, domeniul lor va fi funcție de viteza de încălzire.

Începutul transformărilor de fază poate fi considerat, la viteze de încălzire nu prea mari, ca fiind totdeauna acelaşi şi determinînd punctul de transformare de echilibru la încălzire foarte lentă.

Punctele de transformare subalotropică sînt foarte numeroase şi pot să corespundă, aşa cum s-a arătat [22], unor schimbări sensibile ale proprietăţilor fizice şi eventual mecanice sau pot să nu se traducă prin variaţii sesizabile ale acestor proprietăţi.

În interpretarea spectrelor de temperatură din lucrarea de faţă au fost marcate în figura 9 punctele mai bine conturate şi care sînt omoloage la mai multe aliaje de compoziţii succesive. În genere s-au marcat punctele în care pe curbele spectrelor de temperatură apar începuturile unor noi schimbări.

Punctele intermediare, corespunzînd unor variaţii de energie mai mici, au fost în genere neglijate. Accentul s-a pus în interpretare pe corespondenţa punctelor de la o diagramă la alta, aşa ca ele să reprezinte acelaşi fenomen de transformare la aliaje succesive. Punctele stabilite cu mare grijă ca fiind omoloage au fost legate prin linii trecînd de la spectrul de temperatură al fierului către cel al cromului. Aceste linii au fost ulterior trasate, aşa încît să aibă caracterul unor curbe continue, fără însă a se abate în genere de la punctele stabilite pe spectre.

Înregistrările s-au făcut cu sensibilităţi mari.

Sensibilităţile au diferit uneori de la o probă la alta, spre a permite înregistrarea optică pe pelicula fotografică în limita unor deplasări ale spotului luminos de maximum 500 mm.

Figura 9 redă totalitatea punctelor deduse din spectrele de temperatură şi liniile prin care ele sînt legate corespunzător unor transformări echivalente. Conţinuturile aliajelor au fost transpuse pe figură în atomi la sută.

Pe această figură se observă că există o linie orizontală la temperatura de 500°C, pe care o interpretăm în sensul vederilor lui G. Pomey şi colaboratorii [12], [13], [14], adică drept linia care separă, la echilibru, o fază α_c de soluţie solidă Fe-Cr, ordonată sub 500°C, de una α_d dezordonată deasupra acestei temperaturi.

Linia pe care o considerăm corespunzătoare punctelor Curie ale aliajelor este frîntă în dreptul transformării de la 500°C, chiar în punctul în care această linie atinge domeniul σ.

În zona corespunzătoare fazei σ, interpretarea ce o dăm liniilor obţinute este cea din figură. Socotim că la trecerea din faza α_d în faza σ şi reciproc, în afară de echilibru, la viteze de încălzire relativ mari — în cazul nostru 5°C pe minut — există un domeniu în care faza σ coexistă cu α_d în stare metastabilă. Am notat acest domeniu pe figură cu A.

La echilibru considerăm că domeniul σ înglobează şi porţiunile (A) în care apare metastabil α_d.

Linia din diagramă pe care o socotim corespunzătoare limitei exterioare a domeniului $\alpha_d + \sigma$ apare total concordantă cu datele din literatură pentru aliajele cu mai puţin de 50% at. Cr. La aliajele cu mai mult de 50% at. Cr, pentru motive care se vor vedea mai departe, apar pe diagramă domeniile $\alpha_d + Fe_{11}Cr_{14}$ şi $\sigma + Fe_{11}Cr_{14}$ şi deasupra acestor domenii apare

o zonă *B*, de existență în stare metastabilă a fazei σ și a compusului $Fe_{11}Cr_{14}$ sau numai a acestui compus. Conturul exterior al acestei zone de metastabilitate corespunde încălzirii cu 5°C pe minut.

Este probabil că, la încălziri mai rapide sau în aliaje neomogene, limita domeniului să se deplaseze spre temperaturi mai ridicate, iar la încălziri mai lente să se reducă ajungînd pînă la dispariție la viteze foarte mici de încălzire, care ar realiza echilibrul.

Existența acestui domeniu cu fază σ în stare metastabilă la încălzire concordă cu constatarea făcută de G. Pomey și P. Bastien [14] [2]) că transformarea $\alpha_d \rightarrow \sigma$ la limita superioară este extrem de lentă, ceea ce i-a obligat să traseze limite aproximative. Pe aceeași linie se încadrează constatarea făcută de H. J. Goldschmidt [23] [3]) că faza σ se poate forma metastabil la 1 100°C, temperatură peste aceea a domeniului său de echilibru.

Existența fazei σ metastabilă în sinterizate din pulberi la o temperatură așa de ridicată este în acord și cu constatarea [14] [4]) că în pilitură de aliaj transformarea $\alpha \rightarrow \sigma$ are loc mai greu.

În figura 9 se observă că aliajele cu conținut mare de crom suferă transformări care se aliniază pe două linii orizontale la circa 618 și 720°C.

Se va vedea că aceleași transformări se constată dilatometric și endoelectric.

Existența acestor linii de transformare și modul în care se conturează linia de trecere la domeniul α_d conduce la presupunerea că faza $FeCr_3$ există și este stabilă între 618 și 720°C.

Aceasta este în acord cu vederile cercetătorilor japonezi [8]—[11], dar se precizează domeniul de stabilitate 618 și 720°C.

Constatarea făcută de R. O. Williams [18] [5]) că un aliaj cu 75% at. Cr călit de la 750°C și recopt sub 495°C timp îndelungat nu evidențiază prin difracție neutronică faza $FeCr_3$ este în perfect acord cu cele constatate de noi, deoarece ambele aliaje au fost astfel tratate termic, încît s-a făcut imposibilă menținerea fazei $FeCr_3$, care este stabilă numai între 618 și 720°C.

Determinările de duritate [18] în funcție de conținutul de crom pentru probe călite între 600 și 670°C arată o accentuare a durității de la circa 50% at. Cr pînă la peste 75% at. Cr, ceea ce constituie un argument pentru faza $FeCr_3$, chiar dacă călirea sub 618°C a unora dintre probe a influențat în parte rezultatele. Duritatea probelor îmbătrînite la 490°C arată comparativ o evoluție fără inflexiune după cca. 50% at. Cr (fig. 10, după [18]), ceea ce ar putea fi legat numai de duritatea fazei α_e și, eventual, de resturi metastabile de fază σ. Duritatea mai mică a probelor călite de la 600—670°C ar putea fi pusă în legătură cu duritatea mai mică [14] a fazei α_d prezentă în aliajele călite.

---

[2]) p. 159.
[3]) p. 112—115.
[4]) p. 155.
[5]) p. 498—499.

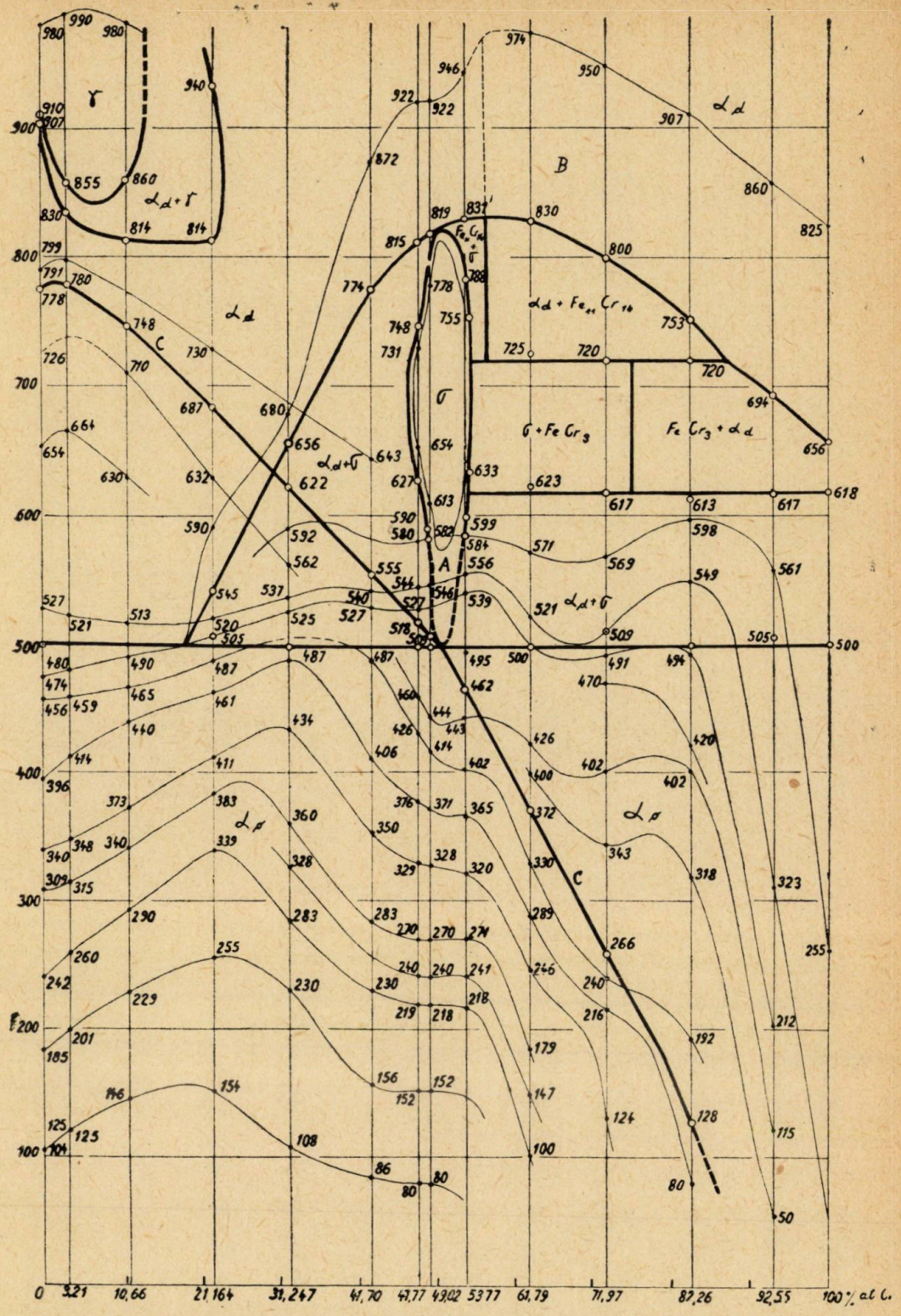
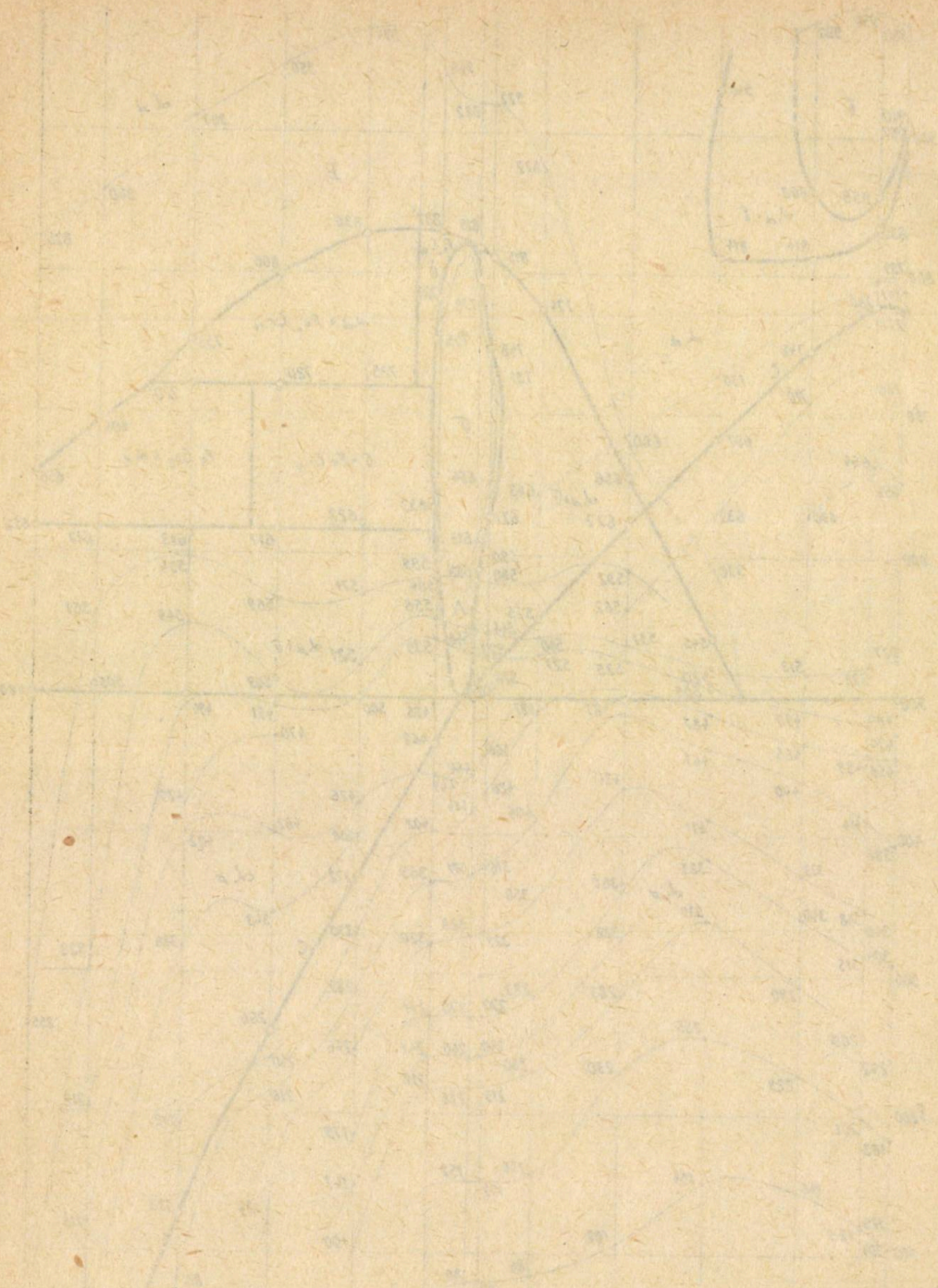


Fig. 9. — Diagrama de echilibru stabilită pe baza spectrelor de temperatură, cu indicarea punctelor de transformare determinate.



Este interesant de remarcat că alura curbelor de transformări subalotropice sub 600°C prezintă maxime în acelaşi domeniu cu duritatea.

În ceea ce priveşte domeniul γ, se constată că el se conturează, conform cu datele existente, între 0 şi circa 13% at. Cr.

Este de remarcat că la 980—990°C se manifestă o transformare în domeniul γ, care ar putea fi considerată echivalentă cu ceea ce este numit în literatura sovietică punctul *b* al lui Cernov la oţeluri şi este considerat ca un punct de recristalizare al austenitei.

În jurul fazei γ apare clar un domeniu $\alpha + \gamma$, care se extinde pînă la circa 23% at. Cr. Asupra acestui domeniu vom reveni la interpretarea datelor dilatometrice care nu lasă nici un dubiu.

În ceea ce priveşte liniile de transformare subalotropică, se remarcă cea corespunzătoare punctelor Curie, trasată în linie groasă pe diagramă şi notată cu litera *C*. În domeniul cu mai puţin de 40% at. Cr, această linie e flancată deasupra de o linie şi dedesubt de alte două linii. Prima de dedesubt începe de la o transformare a fierului (726°C) de la care porneşte şi linia eutectoidă în aliajele Fe-C. Transformarea eutectoidă apare deci legată de o transformare a fierului, fapt semnalat anterior de M. Bolgiu [19].

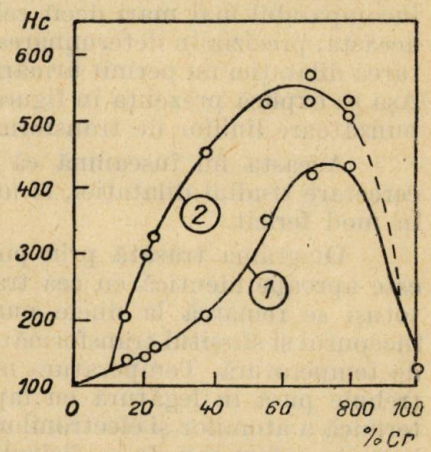


Fig. 10. — Duritatea aliajelor Fe-Cr în stare călită şi în stare îmbătrînită [18]: Curba *1*, după călire de la 600—670°C. Curba *2*, după îmbătrînire la 490°C.

Similitudinea dintre linia punctelor Curie şi linia care pleacă de la punctul fierului corespunzător eutectoidului ne sugerează ideea că este vorba în toate liniile similare de schimbări electronice de aceeaşi natură, legate mai ales de subgrupul 3*d*.

Sub temperatura de 600°C apar o serie de linii de transformare de forme similare între ele, puternic perturbate în vecinătatea liniei punctelor Curie. Aceste linii, plecînd din puncte de transformare subalotropică a căror importanţă a fost semnalată pentru fier şi oţeluri [22], sînt legate, probabil, de unele proprietăţi interesante ale aliajelor Fe-Cr. Nu este exclus ca fenomenele de fragilitate la 475°C şi unele anomalii în proprietăţile magnetice şi alte caracteristici fizice să fie legate şi de aceste transformări, similar cu cazul oţelurilor [22].

Aspectul liniilor de transformare subalotropică de tipul celei magnetice, net diferit de al celor care nu depăşesc temperatura de 600°C, credem că indică cauze diferite pentru cele două tipuri de transformări.

Ansamblul celor expuse pînă acum credem că dă o imagine clară a diagramei Fe-Cr, totuşi, concluziile trase sprijinindu-se pe o metodă nouă de cercetare [19] a cărei valoare ar putea fi considerată insuficient stabilită, s-a considerat necesar să se compare rezultatele cu cele obţinute prin metoda dilatometrică, unanim acceptată.

Figura 11 redă punctele caracteristice găsite pe curbele dilatometrice ale aliajelor studiate.

Concordanța dintre aceste puncte și cele corespunzătoare din spectrele de temperatură este remarcabilă și apare ca o confirmare, credem incontestabilă, a valorii spectrelor de temperatură ca instrument de cercetare. Posibilitățile de detaliere date de spectrele de temperatură sînt incomparabil mai mari decît cele ale curbelor de dilatație și, o dată cu aceasta, precizia în determinarea punctelor. Amplificările posibile în măsurarea dilatației nu permit urmărirea, cel puțin pe probe scurte, a detaliilor. Așa se explică prezența în figura 11 numai a unora dintre punctele corespunzătoare liniilor de transformare subalotropică.

Aceasta nu înseamnă că spectrele de temperatură pot înlocui în cercetare studiul dilatației, ci numai că cele două metode se completează în mod fericit.

Diagrama trasată prin punctele determinate pe cale dilatometrică este aproape identică cu cea trasată pe baza spectrelor de temperatură; totuși se remarcă la unele puncte temperaturi ceva mai joase pentru începutul și sfîrșitul transformărilor la punctele stabilite pe baza spectrelor de temperatură. Temperatura mai mică pentru începutul transformărilor trebuie pusă în legătură cu faptul că schimbările în starea de vibrație termică a atomilor și electronilor, care determină transformările cu schimbare de volum sau de coeficient de dilatație, încep și sînt înregistrate pe spectrele de temperatură puțin înainte de a fi perceptibile în dilatație. Temperatura mai mică la sfîrșitul unor transformări trebuie legată de faptul că sfîrșitul schimbărilor în starea de vibrație termică a atomilor și electronilor este sensibil în spectrele de temperatură pînă la cele mai mici schimbări finale, fără nici o inerție, în timp ce dilatometric se mai poate resimți efectul lor în continuare. Așa fiind, în ceea ce privește precizia de determinare a punctelor, socotim metoda spectrelor de temperatură mai exactă decît cea dilatometrică.

Metoda dilatometrică oferă însă, între altele, unele elemente foarte utile în stabilirea semnificației punctelor și interpretarea lor.

Pe această linie vom semnala claritatea cu care apare în curba dilatometrică (fig. 12, curba *1*) a aliajului cu 21,169% at. Cr și 78,836% at. Fe faptul că la temperatura de 858°C începe transformarea $\alpha_d \rightarrow \gamma$, dar această transformare, înainte de a avea un punct în care să se termine, apare transformarea de sens contrar $\gamma \rightarrow \alpha_d$. Cu alte cuvinte, aliajul trece printr-un domeniu $\alpha_d + \gamma$. Pe spectrul de temperatură (fig. 13, curba *1*) apare foarte clar și cu mare amploare, la 814°C, începutul transformării $\alpha_d \rightarrow \gamma$ și inversa ei $\gamma \rightarrow \alpha_d$ la 940°C cu unele oscilații, ca și cînd transformarea ar ezita, în jurul temperaturii de 900°C. Această interpretare apare clară numai cunoscînd curba dilatometrică. În acest exemplu este vizibil și faptul că atît transformarea $\alpha_d \rightarrow \gamma$, cît și cea $\gamma \rightarrow \alpha_d$ sînt sesizate sensibil mai devreme în spectrele de temperatură (814°C față de 858°C și 940°C față de 953°C).

Se semnalează unele particularități ale curbelor dilatometrice care sînt de interes mai deosebit.

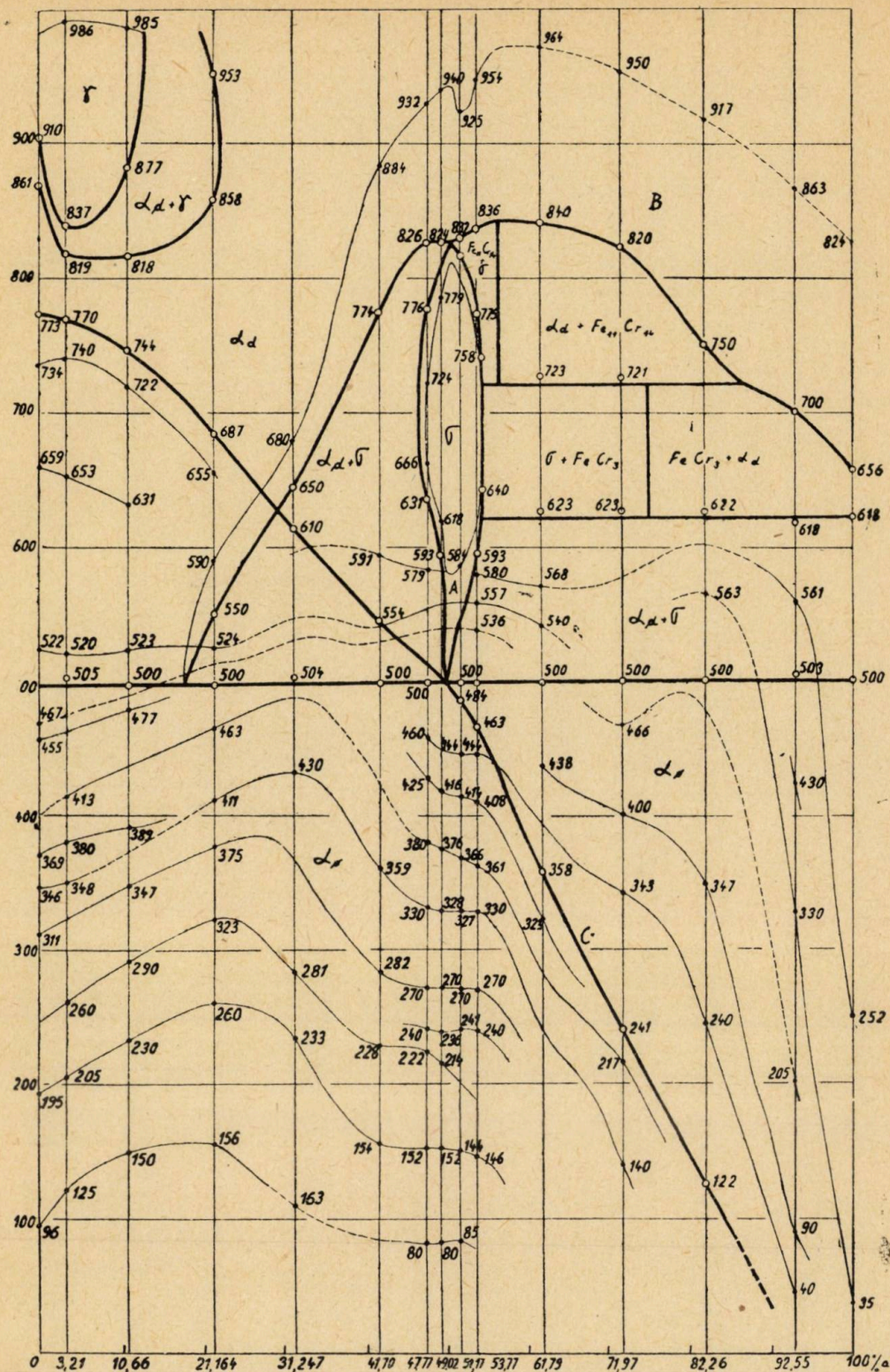
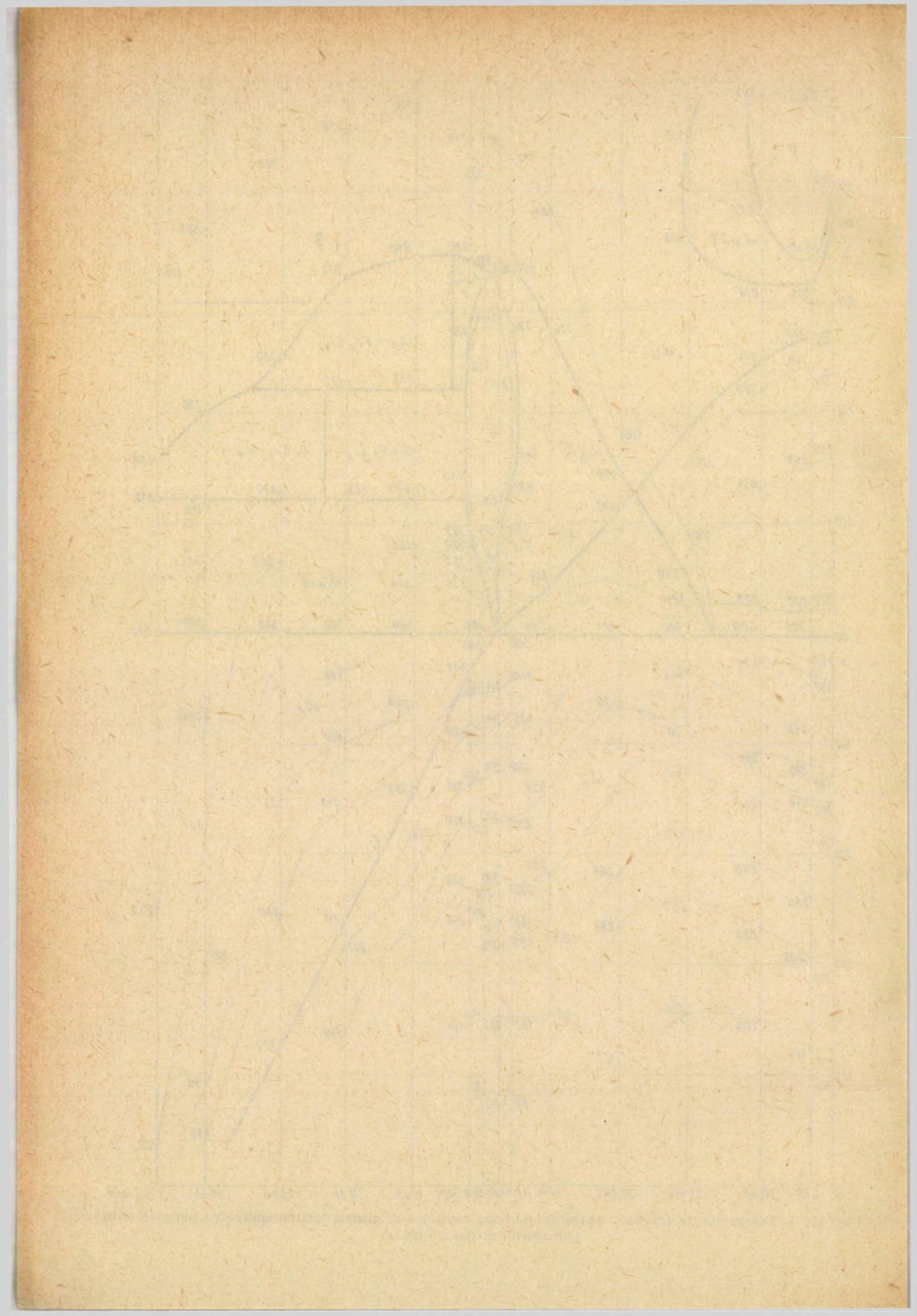


Fig. 11. — Diagrama de echilibru stabilită pe baza curbelor dilatometrice, cu indicarea punctelor de transformare determinate.



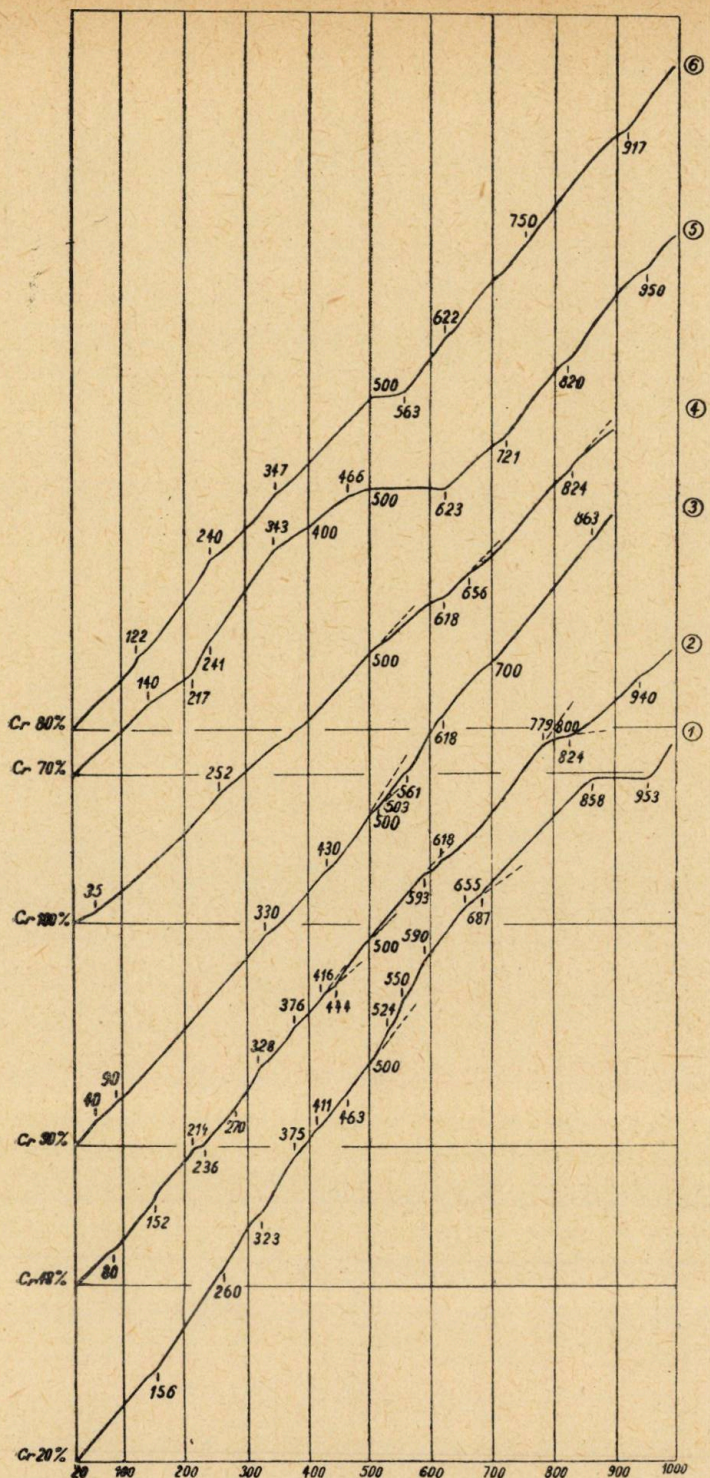


Fig. 12. — Curbe de dilatație:

Curba 1. Dilatația aliajului Fe 80% — Cr 20 % în greutate, adică 78,836% at. Fe — 21,164% at. Cr. Curba 2. Dilatația aliajului Fe52% — Cr 48% în greutate, adică 52,23% at. Fe — 47,77 % at. Cr. Curba 3. Dilatația aliajului Fe 10% — Cr 90% în greutate, adică 7,45% at. Fe — 92,55% at. Cr. Curba 4. Dilatația cromului. Curba 5. Dilatația aliajului Fe 30% — Cr 70% în greutate, adică 28,03% at. Fe — 71,97% at. Cr. Curba 6. Dilatația aliajului Fe 20% — Cr80% în greutate, adică 17,74% at. Fe — 28,26% at. Cr.

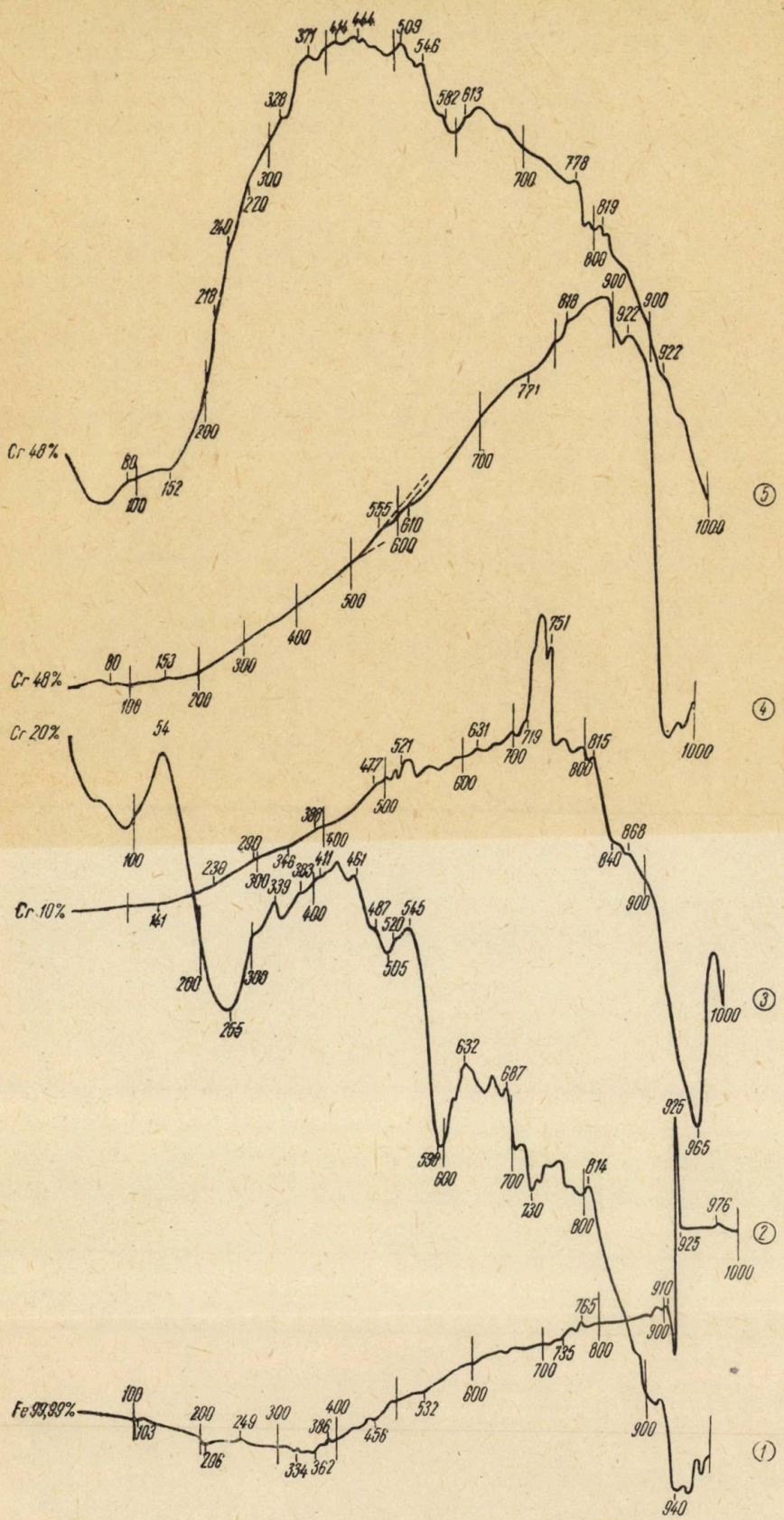
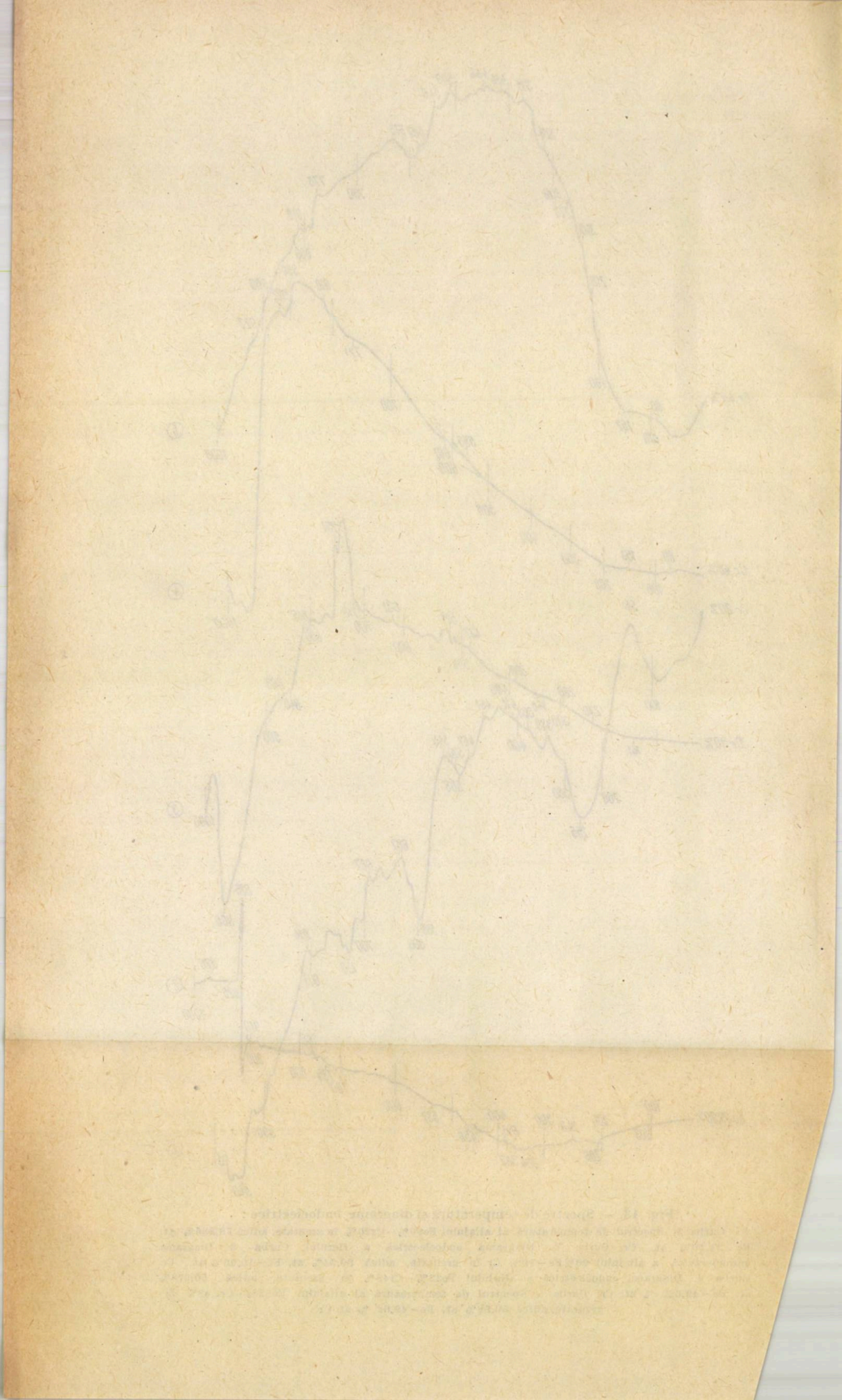


Fig. 13. — Spectre de temperatură şi diagrame endoelectrice :

Curba 1. Spectrul de temperatură al aliajului Fe80% — Cr20% în greutate, adică 78,836% At. Fe — 21,16% at. Cr. Curba 2. Diagrama endoelectrică a fierului. Curba 3. Diagrama endoelectrică a aliajului 90%Fe — 10% Cr în greutate, adică 89,34% at. Fe — 10,66% at. Cr. Curba 4. Diagrama endoelectrică a aliajului Fe32% — Cr48% în greutate, adică 50,978% at. Fe — 49,022 % at. Cr. Curba 5. Spectrul de temperatură al aliajului Fe52% — Cr. 48% în greutate, adică 50,98% at. Fe — 49,02 % at. Cr.



Transformarea $\alpha_o \rightarrow \alpha_d$ la 500°C apare ca o simplă inflexiune la toate aliajele cu 0% pînă la 51,17% at. Cr, ceea ce pledează în sensul unei transformări ordine-dezordine. Exemplul din figura 12, curba *1*, este concludent. La aliajul cu 92,55% at. Cr (fig. 12, curba *3*), transformarea apare la 503°C, tot ca o inflexiune, şi se corelează perfect cu o inflexiune foarte bine marcată ca transformare subalotropică a cromului (fig. 12, curba *4*) exact la 500°C.

La aliajele cu 53,77% Cr şi cu 61,79% at. Cr, transformările de la 500°C sînt însoţite de cîte un foarte mic palier, ceea ce indică prezenţa unui fenomen suprapus transformării $\alpha_o \rightarrow \alpha_d$.

La aliajele cu 71,97% at. Cr şi la cel cu 82,26% at. Cr, transformarea (fig. 12, curbele *5*, *6*) de la 500°C este continuată cu un palier, care se termină la aliajul cu 82,26% at. Cr la 563°C, iar la cel cu 71,97% Cr abia la transformarea de la 623°C. Se vede deci că, cu cît aliajul e mai aproape de 75% at. Cr, cu atît palierul este mai mare. Aceasta sugerează ipoteza că în aliaje, sub 500°C, s-a menţinut metastabil şi faza $FeCr_3$ cu 75% at. Cr, care determină paliere cu atît mai mari cu cît aliajul are o compoziţie mai aproape de 75% at. Cr.

Studiul probelor cu ajutorul diagramelor endoelectrice s-a concretizat în punctele pe baza cărora s-a trasat diagrama de echilibru din figura 14.

Această diagramă prezintă o similitudine perfectă cu cele obţinute pe baza spectrelor de temperatură şi a curbelor de dilataţie.

Se poate spune că transformarea $\alpha \rightarrow \gamma$ la fier (fig. 13, diagrama 2) şi la aliajele cu 3,2% at. Cr, cu 10,66% at. Cr (fig. 13, curba *3*) şi cu 21,164% at. Cr este redată foarte net şi, judecînd după fier, foarte precis. La fier se vede că această transformare se dezvoltă, sub raportul modificărilor electronice care determină schimbarea curentului endoelectric, în trei etape bine marcate: 910° → 914°C, 914° —925°C şi un salt foarte rapid la temperatura constantă de 925°C.

Această ultimă temperatură pare a marca trecerea totală în stare γ.

În ceea ce priveşte transformarea magnetică, se constată că la fier ea nu influenţează în mod sensibil curentul endoelectric şi abia este marcată la 765°C pe diagrama 2 din figura 13. Aceeaşi transformare magnetică în prezenţa cromului pînă la 10,66% at. Cr apare foarte amplificată şi sensibil deplasată faţă de determinările cu celelalte două metode (fig. 13, diagrama 3).

Se naşte întrebarea: care este corelaţia dintre temperatura punctului Curie şi transformările care apar în domeniul acestui punct în cele trei metode de cercetare folosite de noi?

Este evident că nici una dintre metode nu indică în mod direct punctul Curie, ci fenomene conexe transformării magnetice, care pot să nu fie simultane cu ea şi deci temperaturile de transformare pot diferi sensibil de la o metodă la alta. Principial, transformarea determinată cu ajutorul spectrului de temperatură ar trebui să fie cea mai apropiată de cea prin metode magnetice, căldura specifică fiind influenţată direct de vibraţia termică a electronilor.

Determinarea pe cale endoelectrică s-ar putea presupune, la prima vedere, că ar trebui să aibă aceeași sensibilitate, dar faptul că deplasarea electronilor este condiționată de zonele Brillouin, iar curentul endoelectric la metale pure variază identic cu $N(E)$ în funcție de E, face ca efectul transformării să fie micșorat, amplificat, anticipat sau întîrziat. La schimbarea rețelei cristaline, cum este cazul transformării $\alpha \rightleftarrows \gamma$, intervenind însăși schimbarea zonelor Brillouin, este normal ca fenomenul să fie foarte net și exact marcat, ceea ce am arătat că este cazul.

O situație analogă trebuie să existe în momentul dispariției ultimelor resturi ale unor faze metastabile, așa cum se vede, de exemplu, în diagrama 4 din figura 13 pentru aliajul cu 49,02% at. Cr.

Concordanța bună dintre determinările cu ajutorul spectrelor de temperatură, al curbelor de dilatație și al diagramelor endoelectrice reiese din diagramele de echilibru rezultate (fig. 9, 11, 14) și din curbele redate în figurile 12 și 13. Pentru compararea rezultatelor, la același aliaj, cu cele trei metode, s-au figurat (fig. 12, curba *2*; fig. 13, curbele *4* și *5*) ca exemplu curbele înregistrate pentru conținutul de 49,02% at. Cr.

În ansamblu se poate spune că metodele folosite de noi în paralel sînt în măsură să lămurească unele probleme legate de diagramele de echilibru, așa cum socotim că este cazul pentru diagrama Fe-Cr.

Din examenul celor trei diagrame de echilibru trasate cu cele trei metode în figurile 9, 11 și 14, se vede clar existența unui maxim corespunzător compoziției 44% at. Fe și 56% at. Cr. Aceasta sugerează existența compusului $Fe_{11}Cr_{14}$. Această ipoteză pare a fi confirmată de observațiile micrografice și ne-a determinat, așa cum am menționat, să separăm pe diagrame domeniile $\sigma + Fe_{11}Cr_{14}$ și $\alpha_d + Fe_{11}Cr_{14}$.

OBSERVAȚII MICROGRAFICE

Domeniile separate pe diagramele din figurile 9, 11 și 14 nu pot fi considerate ca sigure decît dacă va fi confirmată existența compușilor $FeCr_3$ și $F_{11}Cr_{14}$.

Prepararea unor aliaje noi cu compoziții corespunzătoare acestor compuși și tratarea lor termică în condițiile care rezultă din diagrame vor putea furniza materialul pentru studiu în raze X și pe alte căi, care să ducă la clarificarea definitivă a problemei.

Deocamdată am încercat să vedem ce concluzii ar putea rezulta din examenul micrografic al aliajelor cu 61,79% at. Cr și cu 82,26% at. Cr pe care am lucrat, tratate termic în condiții corespunzătoare unora din domeniile diagramei de echilibru.

O probă din aliajul cu 61,79% at. Cr. a fost încălzită timp de 10 ore în vid, la temperatura de 780°C, și răcită apoi în apă cu gheață. Conform diagramelor (fig. 9, 11 și 14) ar fi trebuit să se obțină compusul $Fe_{11}Cr_{14}$ și soluția solidă α_d. În figura 15 este redată micrografia acestui aliaj, care confirmă existența unei faze casante într-o matrice probabil de soluție solidă α_d.

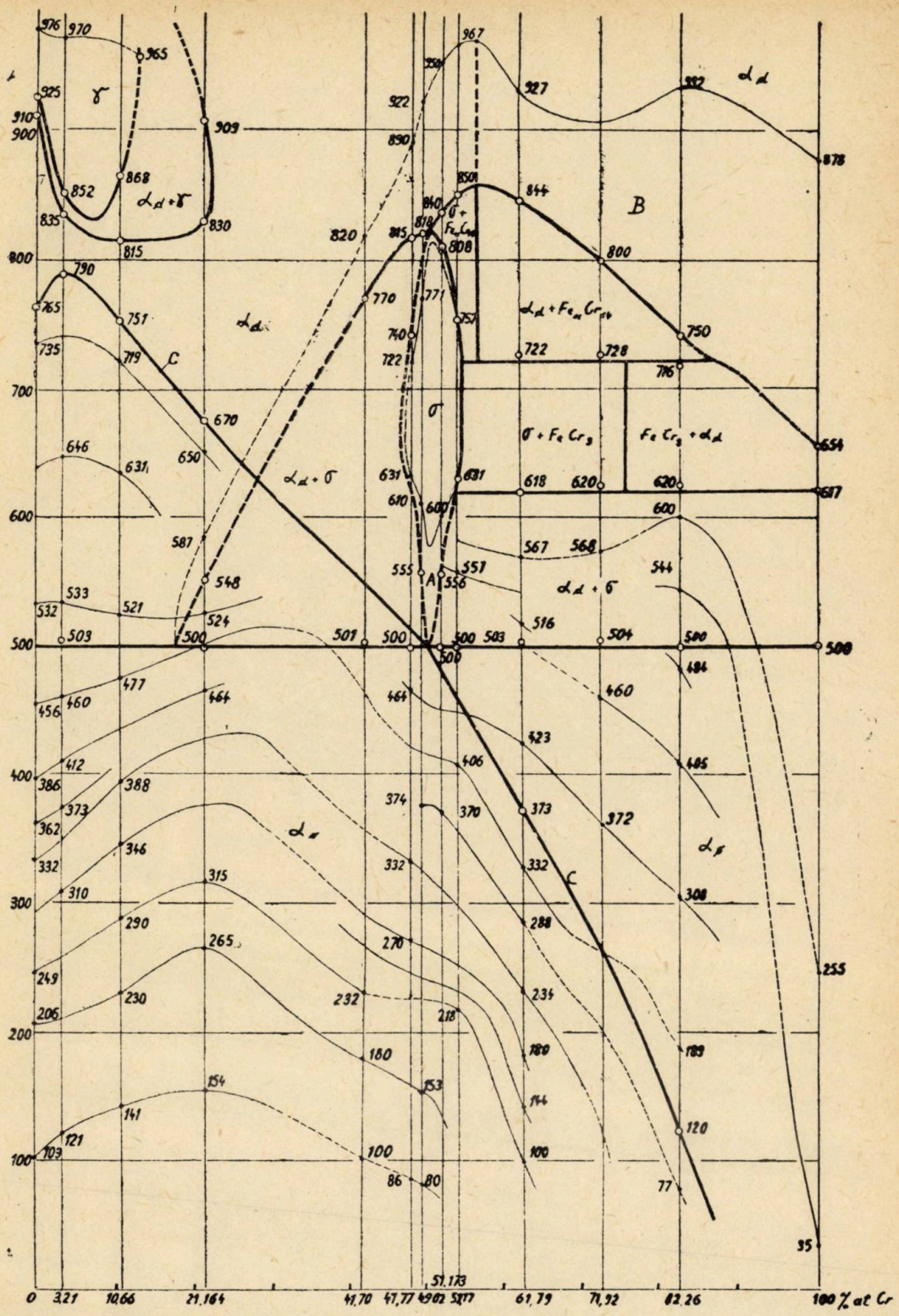
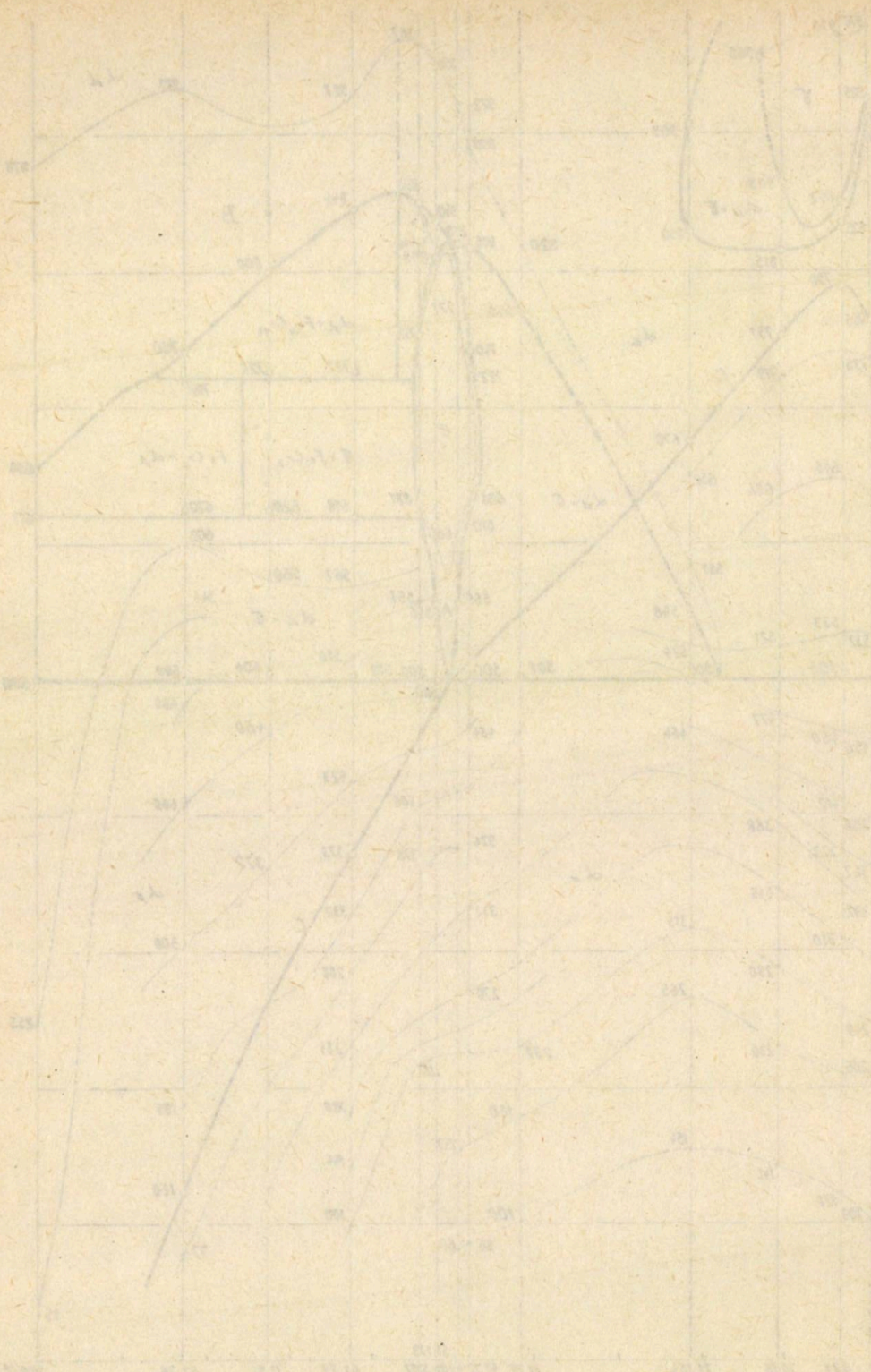


Fig. 14. — Diagrama de echilibru stabilită pe baza diagramelor endoelectrice, cu indicarea punctelor de transformare determinate.



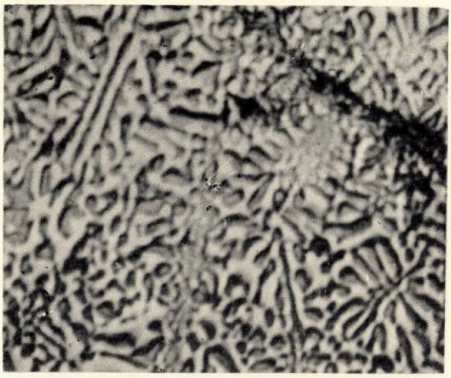


Fig. 15. — Micrografia aliajului cu 61,79 % at. Cr şi 38,21 % at. Fe, încălzit 10 ore în vid la 780 °C şi răcit în apă cu gheaţă. Compus : $Fe_{11}Cr_{14}$ (?) pe fond de soluţie solidă α_d. În dreapta sus, o crăpătură produsă la răcire. Mărire : 130 ×.

Fig. 16. — Micrografia cu 61,79 % at. Cr şi 38,21 % at. Fe, încălzit 10 ore în vid la 660 °C şi răcit în apă cu gheaţă. În gri mai închis $FeCr_3$ (?), picături mai albe pe fond gri mai deschis fază σ ; pe rest de soluţie solidă α_d metastabilă (?), iar picături mai albe pe gri-închis tot fază σ pe $FeCr_3$ (?). Mărire : 130 ×.

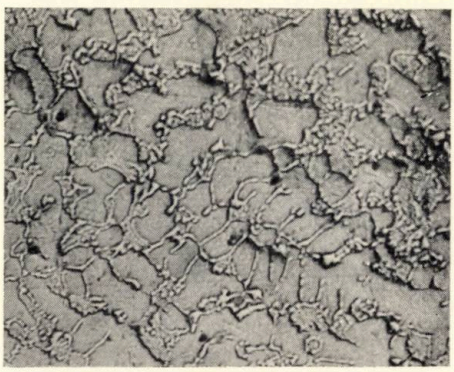


Fig. 17. — Micrografia aliajului cu 61,79 % at. Cr şi 38,21 % at. Fe, încălzit 16 ore în vid la 440° C şi răcit în apă cu gheaţă. Fază σ metastabilă mai albă în relief, pe fond de soluţie solidă α_0. Mărire : 130 ×.

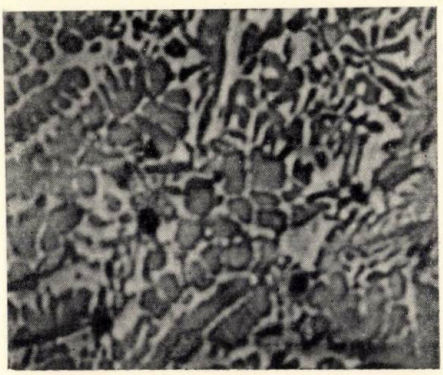


Fig. 18. — Micrografia aliajului cu 82,26 % at. Cr şi 17,74 % at. Fe, încălzit 2 ore în vid la 660 °C şi răcit în apă cu gheaţă. În gri-închis compus $FeCr_3$ (?) ; în gri mai deschis soluţie solidă α_d. Mărire : 130 ×.

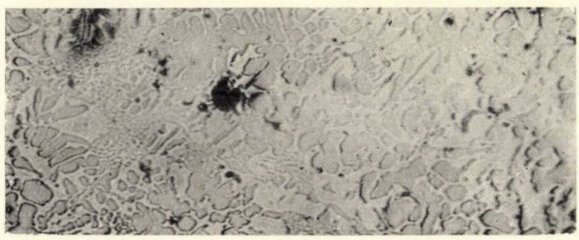


Fig. 19. — Micrografia aliajului cu 82,26 % at. Cr şi 17,74 % at. Fe, încălzit 10 ore în vid la 580 °C şi răcit în apă cu gheaţă. Gri mai deschis fază σ, gri mai închis soluţie solidă α_d. Mărire : 130 ×.

În figurile 15 — 19, în negru apar porii.

Aspectul fazei casante este diferit de cel tipic pentru faza σ, aşa încît pare a se confirma existenţa compusului $Fe_{11}Cr_{14}$.

Micrografia unei probe din acelaşi aliaj cu 61,79% at. Cr, încălzită 10 ore în vid la 660°C şi răcită în apă cu gheaţă, este redată în figura 16.

Apare în relief după lustruire mecanică fără atac, ca şi la proba precedentă, o fază mai dură, gri-închis pe un fond gri mai deschis, în care se distinge o fază în formă de picături mici mai albe, care apar şi în faza în relief de culoare mai închisă.

Picăturile mai albe sînt şi ele mai în relief pe fondul gri-deschis, şi considerăm că reprezintă faza σ, în parte pe un fond de fază α_d metastabilă. Faza mai închisă în relief ar putea fi compusul $FeCr_3$, care socotim că apare, în cristale mai mari în gri-închis, şi în figura 18, care redă structura aliajului cu 82,26% at. Cr, după încălzire în vid, timp de 2 ore tot la 660°C, şi răcire în apă cu gheaţă. Ceea ce apare în gri mai deschis în figura 18 credem că este soluţia solidă α_d.

În figura 17 este redată micrografia aliajului cu 61,79% at. Cr, încălzit timp de 16 ore la 440°C în vid şi răcit în apă cu gheaţă. Considerăm că faza mai albă în relief este σ metastabilă, în matricea de soluţie solidă α_c.

În figura 19 este redată micrografia aliajului cu 82,26% at. Cr, încălzit 10 ore în vid la 580°C şi răcit în apă cu gheaţă. Se observă o fază de culoare mai deschisă în relief, după lustruire mecanică, pe un fond gri mai închis.

Faza de culoare mai deschisă socotim că este faza σ, iar faza gri mai închis pare a fi soluţie solidă α_d.

Ceea ce socotim a fi faza σ apare uneori (partea stîngă a micrografiei) cu o structură similară celei din figura 16.

Din cele ce precedă se pare că micrografiile sînt în acord cu diagrama de echilibru stabilită şi că este probabilă existenţa compuşilor $Fe_{11}Cr_{14}$ şi $FeCr_3$.

CONCLUZII

Din ansamblul lucrării de faţă rezultă următoarele concluzii:

— Utilizarea simultană a spectrelor de temperatură, a curbelor de dilataţie absolută şi a diagramelor endoelectrice constituie un mijloc foarte eficace pentru precizarea diagramelor de echilibru în stare solidă la diferite sisteme de aliaje.

— Este de prevăzut că spectrele de temperatură şi diagramele endoelectrice vor fi în măsură să dea indicaţii tot aşa de preţioase pentru trecerea de la starea solidă la cea lichidă, precum şi pentru eventualele transformări în stare lichidă.

— Metoda spectrelor de temperatură este deosebit de sensibilă şi de precisă, dar pentru interpretare este nevoie de corelare cu celelalte metode.

— Diferenţele dintre temperaturile de transformare obţinute cu cele trei metode nu sînt datorite unor erori de determinare, ci sînt legate de însuşi modul în care au loc transformările.

— S-a reușit să se aducă precizări diagramei de echilibru a sistemului Fe-Cr în stare solidă între 20 și 1 000°C.

— Diagrama confirmă rezultatele și vederile lui G. Pomey și colaboratorii în ceea ce privește existența unei soluții solide α_o ordonată, care trece la temperatură mai ridicată într-o soluție solidă α_d dezordonată. Pentru această trecere s-a precizat temperatura de 500°C.

— Diagrama de echilibru trasată pledează pentru existența compusului $FeCr_3$, cu un domeniu de stabilitate cuprins între cca. 618 și 720°C.

— Diagrama de echilibru sugerează și existența unui compus $Fe_{11}Cr_{14}$.

— Cercetările micrografice par a confirma și ele existența compușilor $Fe_{11}Cr_{14}$ și $FeCr_3$.

— Constatările din lucrarea de față deschid noi orizonturi pentru cercetări ulterioare și pentru tratamentele termice și tehnologia utilizării practice a aliajelor Fe-Cr.

Primită la redacție la 13 aprilie 1964.

BIBLIOGRAFIE

1. M. HANSEN, *Constitution of binary alloys*. Mc. Grow-Hill Company Inc., New York, Toronto, Londra, 1958, 525—532.
2. W. B. PEARSON, *A handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys*, Pergamon Press, Londra, New York, Paris, Los Angeles, 1958, 532—534.
3. F. ADCOCK, J. Iron and Steel Inst., **124**, 99 (1931).
4. G. D. PRESTON, Phil. Mag., **13**, 419 (1932).
5. E. C. BAIN, Chem. & Met. Eng., **28**, 23 (1923).
6. L. MENZES, L. K. ROROȘ, T. A. READ, A.S.T.M. Soec. Tech. Publ., **110**, 71 (1950).
7. A. J. COOK, F. W. JONES, J. Iron and Steel Inst., **148**, 217—226 (1943).
8. M. TAGAYA, S. NENNO, Z. NISHIYA, Nippon Kinzoki Gakkai-Shi, *B—15*, 235—236 (1951).
9. H. MASUMOTO, H. A. SAITO, M. SUGIHARA, Sci. Reports. Research Inst. of Tohoku University, *A—5*, 203—207 (1953).
10. A. IMAI, K. KUMADA, Sci. Reports Research Inst. of Tohoku University, *A—5*, 218—226 și 520—532.
11. G. TAKEDO, N. NAGAI, Mem. Fac. — Eng. Nagaya Univ., **8** (*1*), 1—28 (1956).
12. G. POMEY, Publication IRSID, *A—117* noiembrie 1955, Paris.
13. G. POMEY, J. PHILIBERT, C.R. Acad. Sci. Paris, **241**, 877 (1955).
14. G. POMEY, P. BASTIEN, Revue de Métallurgie, **53**, 147—160 (1956).
15. E. JOSSO, C. R. Acad. Sci. Paris, **240**, 776—778 (1955).
16. R. M. FISHER, E. J. DULIS, K. R. CAROLL, Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., **197**, 690—695 (1953) și **200**, 663 (1954).
17. R. O. WILLIAMS, H. W. PAXTON, J. Iron and Steal Inst., **185**, 358, 374.
18. R. O. WILLIAMS, Trans. Am. Inst. of Min. Met. and Petroleum Eng., **212**, 497—502 (1958).
19. M. BOLGIU, Revue de Métallurgie, București, **III**, *2*, 113—121 (1958).
20. O. BOLGIU, St. cerc. metalurg. R.P.R., **IV**, 477—492 (1959).
21. O. BOLGIU, Revue de Métallurgie, București, **IV**, *2*, 83—96 (1959).
22. O. BOLGIU, M. BOLGIU, St. cerc. metalurg., **VII**, *1*, 7 (1962).
23. H. J. GOLDSCHMIDT, *The mecanism of plase transformations in metals A. Simposium*, The Inst. of Metals, Londra, 1956, 112—115.

STUDIUL STABILITĂȚII STRUCTURALE A COMPUSULUI SEMICONDUCTOR InAs [1])

DE

N. PETRESCU, ȘT. ZĂMÎRCĂ și M. SOMEȘAN

IMPORTANȚA ȘI STADIUL ACTUAL AL PROBLEMEI

Descoperirea fenomenului de variație a proprietăților electrice ale compusului InAs în urma încălzirii a atras atenția asupra proceselor care au loc în timpul tratamentelor sale termice.

Lucrările dedicate acestui subiect [1]—[3] au clarificat cauzele care duc la accentuarea caracterului n al compusului după tratamentul termic de încălzire la 300°C și călire, precum și reîntoarcerea înspre proprietățile inițiale la menținerea acestor probe la temperatura camerei timp de cîteva săptămîni sau la o temperatură mai ridicată un timp mult mai scurt. Variația reversibilă a proprietăților electrice ca urmare a tratamentului de călire-revenire este explicată prin schimbarea poziției atomilor de cupru (element impuritate provenit din pereții de cuarț ai fiolelor) în rețea și în raport cu defectele structurale, în speță dislocațiile. Cuprul, avînd o viteză mare de difuzie, are tendința să migreze în jurul dislocațiilor în poziții unde devine electric inactiv. Încălzirea eliberează atomii de cupru din aceste poziții, iar călirea îi fixează în rețea într-o dispoziție mai uniformă. În noua lor situație, atomii de cupru se comportă ca donori, mărind numărul electronilor de conducție. Revenirea permite atomilor de cupru să migreze înapoi spre dislocații, fenomen însoțit de anihilarea efectului arătat. Se menționează [1] și un proces cu caracter permanent în cazul unei reveniri mai îndelungate, proces care constă în scăderea caracterului n al compusului sub valoarea avută înaintea tratamentului de călire-revenire.

Acest al doilea proces este considerat distinct față de primul, neîncadrîndu-se în explicațiile anterioare.

---

[1]) Publicat în „Rev. roum. des sci. techn. — Métallurgie", 1964, nr. 2.

St. cerc. metalurg. tom. 9, nr. 2, p 119–128, București, 1964.

Apreciem că procesul cu caracter permanent este datorat transformărilor ireversibile care se produc în compus în timpul tratamentelor termice prin crearea de vacanţe de arsen. La aceasta, probabil, s-au gîndit şi alţi cercetători [4] atunci cînd indică pentru tratamentul termic al probelor de compus semiconductor mediul în care a avut loc tratamentul (vid sau mediu inert), iar în cazul folosirii vidului indică volumul fiolei în care s-a lucrat.

Pentru explicarea schimbărilor cu caracter permanent este necesar să se ia în considerare datele privitoare la disociaţia termică a compusului. Cunoaşterea stabilităţii compusului este cerută de asemenea pentru conducerea unei serii de operaţii asupra sa, cum sînt operaţiile de prelucrare termică, operaţiile de sinteză, creşterea de monocristale etc.

Gradul de instabilitate al compusului InAs, sau tendinţa sa spre disociere, se poate determina pe baza unor măsurători exacte a cantităţilor de arsen şi indiu, care, sub formă de vapori, părăsesc compusul la diferite temperaturi. Aceste măsurători permit totodată să se determine abaterile de la stoechiometrie.

Printre metodele de determinare a cantităţilor de componenţi plecaţi în urma disocierii, citäm metoda dozării chimice a elementelor volatilizate şi condensate printr-o răcire bruscă, metodă aplicată de cercetătorii sovietici P. B. Djanelidze şi N. I. Hurdiani [5] pentru studiul abaterilor de la stoechiometrie a compusului InSb, sau metoda spectrografiei de masă, aplicată unui mare număr de compuşi [6].

Rezultate interesante s-au obţinut şi prin metodele de determinare a presiunii vaporilor proveniţi din disociere. Determinarea acestei presiuni se poate face prin crearea condiţiilor de condensare a fazei gazoase într-o porţiune mai rece a fiolei în care are loc experienţa. Dacă se măsoară cu exactitate temperatura la care începe condensarea şi se cunoaşte variaţia presiunii vaporilor saturaţi în funcţie de temperatură, a elementului care se află în stare de vapori, se poate calcula presiunea vaporilor. Această metodă a fost aplicată pentru determinarea presiunii de disociere a compusului InP [7] şi GaAs [8].

Pentru determinarea presiunii de disociere a compusului InAs s-au aplicat două metode [9].

În lucrările lui J. Boomgaard şi K. Schol [10] s-au folosit, ca şi în cazul metodei descrise mai sus, două regimuri de temperatură. Într-o fiolă era menţinut la o anumită temperatură un rezervor de arsen, creîndu-se astfel în sistemul de lucru o presiune de arsen cunoscută. În aceeaşi fiolă se găsea o probă de aliaj la o temperatură astfel reglată, încît să se poată observa cu exactitate începutul solidificării sau sfîrşitul topirii probei. Experienţele efectuate în acest mod au permis obţinerea valorilor presiunii de vapori a As la temperaturile corespunzătoare punctelor ternare de pe linia lichidus a aliajelor In-As. Temperaturii de topire a compusului pur îi corespunde astfel o presiune a vaporilor de arsen de 0,33 at. Această metodă este specifică deci determinării presiunii de disociere la o singură temperatură caracteristică fiecărui aliaj : temperatura începutului solidificării.

Măsurători asupra presiunii de disociere a compusului InAs în funcție de temperatură au fost făcute și prin metodele spectrometriei de masă [11], [12].

DETERMINĂNI EXPERIMENTALE

În lucrarea de față vom prezenta o metodă de determinare cantitativă a elementelor care părăsesc compusul în urma disocierii și volatilizării. Metoda este bazată pe marcarea radioactivă a elementelor compusului. Spre deosebire de metodele de analiză chimică prin care se pot face determinări separate pentru fiecare din condițiile de lucru alese, metoda experimentată de noi permite un studiu continuu al cineticii unui proces. Dezvoltarea unor considerații bazate pe teoria cinetică a gazelor ne-a permis ca din prelucrarea rezultatelor experimentale să deducem valorile presiunilor de vapori ale componenților.

Lucrările experimentale au fost efectuate asupra compusului InAs, preparat în laboratorul nostru. Curba de variație a presiunii de vapori, determinată prin metoda enunțată, reprezintă cinetica de disociere a compusului în funcție de temperatură.

Din acest punct de vedere, curba cineticii disocierii construită pe baza rezultatelor obținute de noi are o semnificație deosebită față de cea a curbelor presiunilor de disociere construite pînă acum în sistemul In-As. Curba pe care o vom prezenta în această lucrare are un singur punct comun cu curba construită de Boomgaard și Schol, și anume punctul în care cele două curbe se intersectează (acest punct corespunde în condițiile experiențelor noastre momentului în care prin disocierea compusului se atinge temperatura topirii complete a aliajului In-As).

Curba cineticii disocierii diferă și de curba presiunii de echilibru a As deasupra compusului InAs la diferite temperaturi (obținute la spectrograful de masă).

Cinetica disocierii compusului InAs a fost studiată pe baza determinării presiunilor de As între 100 și 900°C într-un proces de disociere continuă. Măsurătorile au fost făcute din 100 în 100 de grade la temperatură constantă, la fiecare sută de grade compusul fiind menținut timp de două ore. În același interval de temperatură au fost determinate pierderile de indiu într-o experiență separată, efectuată pe compus preparat cu indiu radioactiv.

Elaborarea compusului cu In sau As radioactiv s-a efectuat într-un sistem cu două zone de temperatură : temperatura de sinteză 970°C și temperatura ambiantă de 580°C (aceasta din urmă fiind necesară menținerii presiunii de vapori de As în echilibru cu compusul).

Izotopii radioactivi In^{114} și As^{76} au fost obținuți prin activarea In, respectiv As în reactor. Compusul InAs cu In sau As radioactiv a fost închis în fiole de cuarț vidate la 10^{-4} mm col. Hg.

Regimul de temperatură la care a fost supus compusul în fiolă a provocat disocierea sa și sublimarea arseniului și indiului. Vaporii formați s-au condensat într-o regiune mai rece a fiolei și, cu un sistem adecvat de măsură, s-a înregistrat creșterea radioactivității condensatului.

Pentru experienţele pe compus marcat cu As radioactiv s-a folosit montajul schematizat în figura 1, care a permis măsurarea continuă a activităţii arsenului eliberat din compus, iar pentru experienţele efectuate pe compus marcat cu In radioactiv s-a folosit montajul schematizat în

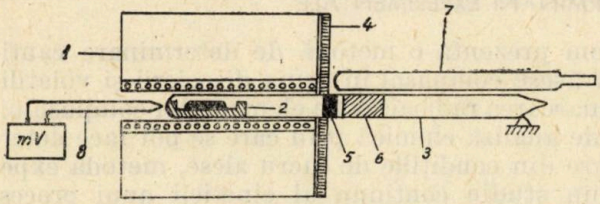
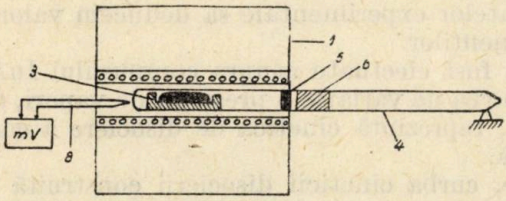


Fig. 1. — Schema montajului experimental pentru determinarea activităţii condensului de arsen: *1* — cuptor cu rezistenţă; *2* — nacelă cu compus InAs; *3* — fiolă de cuarţ; *4* — placă de plumb; *5* — condens de In; *6* — condens de As; *7* — contor Geiger-Müller; *8* — termocuplu.



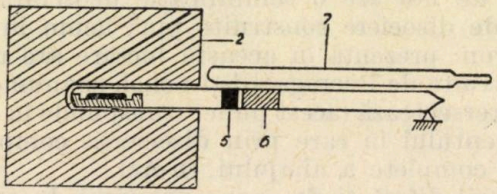


Fig. 2. — Schema montajului experimental pentru determinarea activităţii condensului de indiu: *1* — cuptor cu rezistenţă; *2* — bloc de plumb; *3* — nacelă cu compus InAs; *4* — fiolă de cuarţ; *5* — condens de In; *6* — condens de As; *7* — contor Geiger-Müller; *8* — termocuplu.

figura 2, în care măsurătorile s-au făcut intermitent (după fiecare operaţie de încălzire).

Activitatea indiului şi arsenului condensat a fost măsurată cu un contor Geiger-Müller pentru radiaţii β şi γ. Montajul a fost astfel făcut, încît activitatea compusului InAs să aducă o contribuţie cît mai mică la fondul măsurat de contor.

Valorile obţinute sub formă de număr de impulsuri au fost transformate în greutate de element pe baza unui sistem de etalonare radiochimică. Pentru aplicarea principiului etalonării s-a plecat de la ipoteza că activitatea măsurată este proporţională cu cantitatea de element radioactiv condensată. Cunoscînd ultima valoare de activitate măsurată şi determinînd din curba de etalonare greutatea finală a condensului, s-au calculat pentru valorile intermediare de activitate, măsurate în timpul experienţei, greutăţile corespunzătoare de element condensat.

Determinarea greutăţii condensului din curba de etalonare necesită măsurători precise, în condiţii de respectare riguroasă a geometriei de măsură a unor etaloane care conţin o greutate cunoscută de element radioactiv, cu aceeaşi activitate specifică cu elementul radioactiv din compus, şi a unor probe din condensul final. Probele au fost obţinute prin dizolvarea întregului condens, aducerea soluţiei la balon cotat, pipe-

tarea unor volume determinate de soluție și evaporarea lor în vase de formă tipizată. Etaloanele au fost pregătite prin dizolvarea unei greutăți cunoscute de element radioactiv și fracționarea volumetrică a soluției.

Întrucît la sinteza compusului și la confecționarea etaloanelor s-a folosit material provenit din aceeași sursă de element activat, activitatea probelor se va găsi tot timpul în aceeași relație cu activitatea etaloanelor, deci măsurătorile se pot face la orice dată, cu condiția ca ele să se efectueze într-un interval de timp cît mai scurt. Această din urmă condiție este necesară în special pentru As^{76}, care are un timp de înjumătățire de 26 de ore.

Probele și etaloanele au fost deci măsurate sub forma unui depozit salin obținut prin evaporarea unor volume precis determinate de soluție. La operațiile de dizolvare s-au avut în vedere o serie de măsuri de prevedere pentru a nu se forma compuși volatili ai elementului radioactiv sau substanțe care la aducerea la sec să dea compuși cu temperatură relativ joasă de sublimare (acidul arsenios, clorura de indiu etc.). Pe baza măsurătorilor probelor-etalon s-a construit curba de etalonare impulsuri-grame de substanță. Diluția etaloanelor a fost astfel aleasă, încît valoarea activității probelor să se încadreze între activitatea maximă și minimă a etaloanelor.

INTERPRETAREA REZULTATELOR

Cunoscînd activitatea și greutatea condensului la sfîrșitul experienței și avînd efectuate măsurătorile variației activității în timpul experienței, s-a construit curba variației pierderilor de element, exprimate în greutate, în funcție de parametrii temperatură sau timp ai tratamentului termic. Valorile greutății de element condensat sînt în funcție de dispozitivul experimental folosit (spațiul de lucru, cantitatea de compus etc.), însă variația acestei mărimi (greutatea de element volatil condensat), exprimă bine cinetica procesului de disociere.

Noi ne-am propus să mergem mai departe și să transformăm valorile de greutate de element condensat în valori de presiune de vapori ale elementului respectiv, valori care sînt independente de condițiile experimentale.

Relația dintre condens și faza de vapori am exprimat-o printr-un coeficient de fixare α, care să reprezinte raportul dintre numărul de molecule fixate în condens și numărul de molecule din faza gazoasă care lovesc condensul. Există deci relația:

nr. de molecule fixate $= \alpha$. **nr. de molecule care lovesc condensul.**

Într-un element de volum cubic, această relație se poate exprima prin ecuația:

$$\frac{A \cdot \Delta G}{M} = \alpha \frac{N}{3} \cdot \frac{U}{2l}, \tag{1}$$

în care:

A este numărul lui Avogadro;

ΔG — creșterea greutății condensului în unitatea de timp;

M — greutatea moleculară a elementului din faza gazoasă;
N — numărul de molecule din faza gazoasă;
U — viteza medie a moleculelor;
l — latura cubului elementar.

Avînd în vedere condiţiile geometrice ale sistemului nostru experimental, relaţia (1) se poate simplifica:

$$\frac{A \cdot \Delta G}{M} = \alpha_1 N U, \tag{2}$$

în care α_1 este coeficient de fixare pentru condiţiile geometrice ale aparaturii noastre.

Folosind relaţia pentru presiune din teoria cinetică a gazelor

$$P = \frac{1}{3} \frac{m}{V} N U^2$$

pentru a extrage expresia $N \cdot U$ şi a o înlocui în ecuaţia (2), obţinem:

$$NU = 3V \frac{P}{U} \frac{1}{m} = 3V \frac{P}{U} \frac{A}{M}$$

şi, prin înlocuirea expresiei NU în ecuaţia (2), rezultă:

$$\frac{A \cdot \Delta G}{M} = \alpha_1 3V \frac{P}{U} \frac{A}{M}$$

şi după simplificare:

$$\Delta G = \alpha_1 3V \frac{P}{U} = \alpha_2 \cdot \frac{P}{U}. \tag{3}$$

α_2 fiind un coeficient valabil pentru anumite condiţii experimentale determinate.

Pentru a putea lucra cu ecuaţia (3) va trebui să exprimăm pe U în funcţie de o mărime pe care o măsurăm în cadrul experienţelor.

Din relaţia energiei cinetice a moleculelor unui gaz

$$R T = \frac{1}{3} \cdot M U^2$$

obţinem valoarea lui U în funcţie de T:

$$U = \sqrt{3 \frac{RT}{M}},$$

pe care o înlocuim în (3)

$$\Delta G = \frac{\alpha_2}{\sqrt{3 \frac{R}{M}}} \frac{P}{\sqrt{T}} = \alpha_3 \frac{P}{\sqrt{T}},$$

în care α_3 este, de data aceasta, un coeficient pentru anumite condiţii experimentale şi pentru un anumit element în stare de vapori.

Putem astfel exprima presiunea în funcție de parametrii ΔG și T, pe care-i determinăm în cadrul experienței

$$P = \frac{\Delta G \sqrt{T}}{\alpha_3}. \tag{4}$$

Coeficientul α_3 se determină într-o experiență separată, efectuată într-un dispozitiv experimental identic cu cel pentru determinarea presiunii de vapori.

Pentru calcularea lui α_3 se folosește tot ecuația (4):

$$\alpha_3 = \frac{\Delta G \sqrt{T}}{P},$$

de unde rezultă că α_3 trebue determinat în condiții experimentale în care se cunoaște presiunea P. Astfel, dacă urmărim să determinăm presiunea de vapori necunoscută a elementului A din compusul AB, va trebui să aflăm coeficientul α_3 din o experiență în care avem elementul A în stare de vapori dintr-o substanță care are determinată presiunea lui A în funcție de temperatură. Cea mai simplă substanță este chiar elementul A, întrucît pentru elemente există determinate valorile presiunii de vapori.

Pentru a afla presiunea vaporilor de As în sistemul In-As, l-am determinat pe α_3 dintr-o experiență de volatilizare a As din As metalic în dispozitivul experimental folosit pentru disocierea compusului InAs. În această experiență, ΔG a fost determinat prin metoda de lucru cu izotopi radioactivi, pe care am descris-o.

Presiunea de vapori caracteristică elementului As este cu cîteva ordine de mărime mai mare decît presiunea de vapori a arsenului deasupra compusului sau a aliajelor provenite din disocierea compusului. Se poate trage deci concluzia că întreaga cantitate de As eliberat prin disocierea compusului a trecut imediat în stare de vapori, fiind înregistrată în măsurătorile noastre, și că măsurătorile efectuate asupra arsenului volatilizat reprezintă bine procesul de disociere. Nu același lucru se poate spune și despre indiu, care are o tensiune de vapori mică. Cunoașterea raportului dintre pierderile de As și In este însă necesară pentru determinarea compoziției aliajului.

Curba presiunii de vapori este redată în figura 3, în coordonate semilogaritmice $\left[\log P = f\left(\frac{1}{T}\right)\right]$. Întrucît în experiențele noastre presiunea a fost determinată, așa cum s-a arătat, pe baza pierderilor de As din compus, pe ordonata $\log P$ pot fi trecute valorile concentrației aliajului. Pe de altă parte, în coordonatele log concentrației și $1/T$ se poate construi linia lichidus din diagrama de echilibru a sistemului In-As.

În figura 3 s-a construit linia lichidus (curba 2) în coordonatele diagramei, astfel încît fiecărei ordonate reprezentînd o valoare a presiunii de vapori sau a concentrației îi corespunde pe linia lichidus temperatura de topire a aliajului.

Intersecţia curbei lichidus cu curba de disociere (punctul E) marchează temperatura şi, în acelaşi timp, concentraţia la care s-a produs de fapt topirea completă a aliajului în experienţa efectuată.

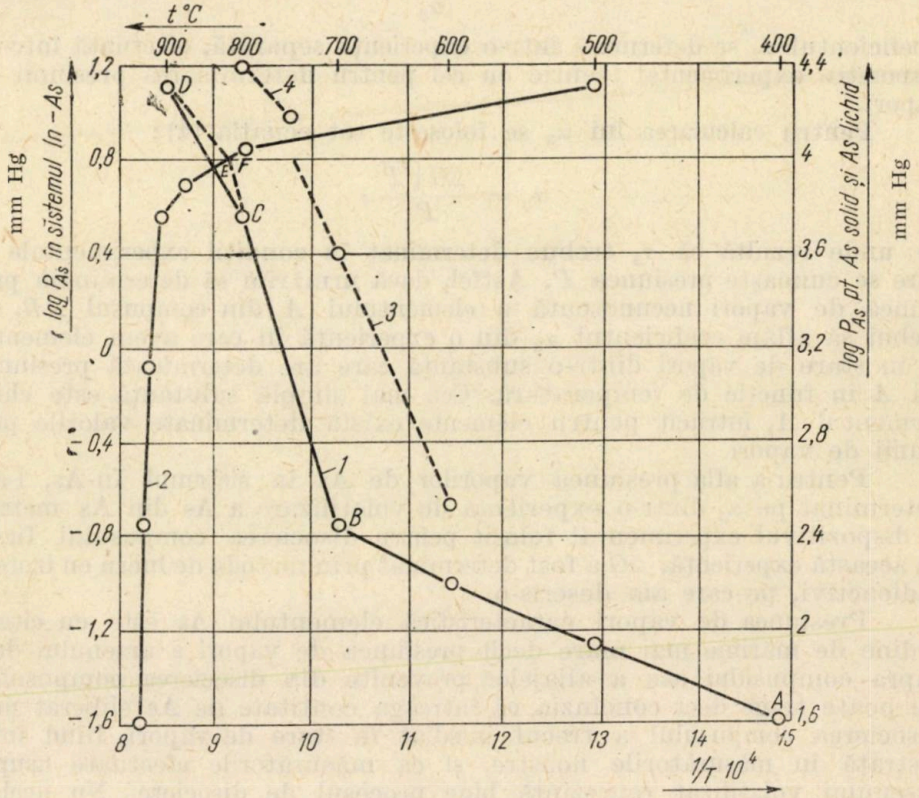


Fig. 3. — Cinetica disocierii compusului InAs exprimată prin variaţia presiunii vaporilor de arsen :

1 — curba presiunii vaporilor de arsen în sistemul In-As ; *2* — curba lichidus în sistemul In-As ; ordonata exprimă compoziţia aliajului rezultat în urma disocierii ; *3* — curba presiunii vaporilor de As determinată pentru As solid ; *4* — curba presiunii vaporilor de As trasată pe baza formulei pentru As lichid.

Dacă presupunem că în momentul topirii aliajului s-a produs o modificare mai pronunţată a pantei curbei presiunii de vapori, putem prelungi curba BC pînă la intersecţia cu curba lichidus, topirea aliajului producîndu-se în acest caz la temperatura indicată de punctul F.

Pe curba 1 din figura 3 se observă că în jurul temperaturii de 700°C, se produce o accelerare a procesului de disociere. Dacă în porţiunea AB a curbei disocierea progresează relativ lent, în porţiunea BC se produce o creştere rapidă a presiunii vaporilor de arsen. Astfel, pe această din urmă porţiune, panta curbei presiunii vaporilor de arsen din compusul InAs este comparabilă

cu panta curbei presiunii vaporilor de arsen din arsenul metalic. Aceeași asemănare de pantă se poate remarca între porțiunea *DF* a curbei presiunii vaporilor de As a aliajului lichid și curba 4 a presiunii vaporilor de arsen, calculată după formula cunoscută pentru arsenul lichid [13]. Valorile presiunii de pe curba 1 sînt însă cu cîteva ordine de mărime mai mici decît valorile presiunilor de pe curba 3 și 4, așa cum se poate vedea din compararea celor două scări logaritmice corespunzătoare curbelor.

Se poate considera deci că arsenul eliberat prin disocierea compusului a trecut în întregime în stare de vapori. Indiul rămas din disociere formează o fază lichidă, din care se volatilizează o foarte mică parte conform tensiunii sale de vapori. Astfel, experiențele în care s-au urmărit pierderile de indiu din compus au arătat că indiul care se găsește în stare de vapori constituie doar 0,1 procente atomice față de arsenul din aceeași fază.

Totodată se poate desprinde concluzia că tensiunea de vapori a compusului este foarte redusă chiar și la temperaturi ridicate.

Din valorile prezentate ale presiunii de disociere a compusului la diferite temperaturi și în aliaje de compoziție variabilă se pot determina caracteristicile termodinamice ale compusului în condițiile respective.

CONCLUZII

1. În scopul studierii stabilității termice a compusului semiconductor InAs s-a pus la punct o metodă de determinare a cineticii disocierii compușilor cu element volatil. Metoda se bazează pe marcarea radioactivă a elementelor constituente și pe urmărirea prin măsurători de radioactivitate a volatilizării și condensării elementelor marcate.

2. Măsurătorile de radioactivitate sînt transformate, pe baza unei etalonări radiochimice, în valori ale greutății condensului.

3. În final, din rezultatele măsurătorilor se calculează presiunea de disociere cu ajutorul unei formule dedusă pe baza teoriei cinetice a gazelor. În această formulă, presiunea de disociere este legată de creșterea greutății condensului (ΔG) în unitatea de timp, de temperatura absolută (T) și de un coeficient propriu aparaturii de lucru și elementului volatil a cărui presiune este determinată. Relația de mai sus se exprimă prin formula:

$$P = \frac{\Delta G \cdot \sqrt{T}}{\alpha}.$$

4. Aplicînd această formulă la determinarea presiunilor de disociere a vaporilor de arsen din compusul InAs, s-a trasat o curbă a cineticii disocierii compusului în funcție de temperatură, în cadrul unui proces în care compusul s-a disociat aproape în totalitatea sa.

Primită de redacție la 1 mai 1964.

BIBLIOGRAFIE

1. J. T. EDMOND, C. HILSUM, J. Appl. Phys., **37**, 7, 1 300 (1960).
2. J. DIXON, D. ENRIGHT, J. Appl. Phys., **30**, 753 (1959).
3. J. DIXON, D. ENRIGHT, J. Appl. Phys., **30**, 1 462 (1959).
4. J. T. EDMOND, J. Appl. Phys., **31**, 8, 1 428–14/29 (1960).
5. П. Б. ДЖАНЕЛИДЗЕ, Н. И. ХУРДИАНИ, Физика твердого тела, **5**, 2, 688 (1963).
6. J. DROWART, P. GOLDFINGER, Ann. Rev. Phys. Chem., **13** (1962).
7. K. WEISER, J. Phys. Chem., **61**, 513–15 (1957).
8. V. J. LYONS, V. S. SILVESTRI, J. Phys. Chem., **65**, 1 275 (1961).
9. R. K. WILLARDSON, H. L. GOERING, *Compound semiconductors*, **1**, New York, 1962, 476.
10. J. BOOMGAARD, K. SCHOL, Philip Research Reports, **12**, 127–1/40 (1957).
11. P. GOLDFINGER, M. JENNEHOMME, *Advances in Mass Spectrometry*, Londra, 1959, 254.
12. H. B. GUTHIER , Z. Naturforsch, **14-a**, 32–36 (1959).
13. Ан. Н. НЕСМЕЯНОВ, *Давление пара химических элементов*, Москва, 1961.

ASUPRA PROPRIETĂȚILOR MECANICE ALE STRUCTURILOR DE TRANSFORMARE IZOTERMĂ A AUSTENITEI PENTRU CÎTEVA OȚELURI SLAB ALIATE

DE

TRAIAN DUMITRESCU, CONSTANTIN ȘT. IONESCU și ANCA GUȚU

Elementele de aliere în oțeluri au ca efect modificarea cineticii transformării izoterme a austenitei, manifestată, în cele mai multe cazuri, prin mărirea duratei de incubație și de transformare în domeniul perlitic sau bainitic, în ambele domenii sau într-unul, în măsură egală sau, cum se întîmplă de cele mai multe ori, în mod diferit.

De asemenea, punctul martensitic este deplasat spre temperaturi mai scăzute, ceea ce are ca urmare lărgirea domeniului bainitic.

Toate modificările cineticii transformării austenitei în funcție de conținutul de carbon, conținutul de elemente de aliere, temperatură și timp sînt concretizate în diagramele *TTT* ale oțelurilor. Utilitatea acestor diagrame este unanim recunoscută și, în prezent, nu se poate concepe analizarea științifică a oțelurilor, puțin sau mult aliate, fără cunoașterea completă a cineticii transformării izoterme a austenitei în intervalul subcritic.

Diagramele *TTT* permit a se stabili, în cazul unui anumit oțel, structurile ce se pot obține prin transformarea austenitei la temperatură constantă sau la răcire continuă, vitezele de răcire necesare pentru realizarea unei anumite structuri, inclusiv a structurii martensitice, precum și secțiunea maximă în care se poate obține o structură martensitică omogenă în anumite condiții de răcire.

Cercetările asupra transformării izoterme a austenitei au generat cercetări noi îndeosebi în legătură cu mecanismul de formare a structurilor și cu natura intimă a fazelor ce intră în alcătuirea lor, ceea ce a permis o aprofundare și înțelegere mai cuprinzătoare a fenomenelor și proceselor care au loc la transformarea austenitei, atît la temperatură constantă, cît și la răcire continuă.

Publicat în „Rev. roum. des Sci. Techn. — Métallurgie", 1964, nr. 2.

St. cerc. metalurg., tom 9, nr. 2, p. 129—146. București, 1964.

Cercetările efectuate pe această linie de gîndire au pus în evidenţă structuri noi, structurile bainitice, au delimitat domeniul de temperatură în care se formează, au arătat condiţiile de coexistenţă cu ferita şi perlita, au pus în evidenţă fenomenele care însoţesc formarea acestor structuri, au stabilit unele ipoteze în legătură cu mecanismul lor de formare, au dezvăluit natura intimă a unor faze ce le compun şi au diferenţiat aceste structuri şi domeniile lor de existenţă.

Structurile specifice transformării izoterme a austenitei, bainitele, se obţin adesea în miezul pieselor de forje, cu secţiuni mari, tratate termic prin procedeul clasic de călire şi revenire, îndeosebi în oţelurile cu molibden, ca urmare a faptului că au perioada de incubaţie perlitică cu mult mai mare decît cea bainitică. Înainte de a se cunoaşte condiţiile de formare şi natura lor, aceste structuri au fost denumite pseudomartensită sau troastită aciculară.

În ultimul timp au fost stabilite noi tipuri de oţeluri, aliate cu molibden şi bor, în care formarea structurilor bainitice este posibilă la răcire în aer chiar în piese cu secţiune mare [1], [2], [3].

De asemenea, au fost stabilite şi însuşite de practică o serie de tratamente termice care urmăresc obţinerea de structuri de transformare izotermă completă. Astfel de tratamente sînt : recoacerea izotermă în domeniul perlitic a pieselor mari din oţeluri mult aliate ; patentarea sîrmelor, călire izotermă efectuată pentru obţinerea unei structuri perlitice foarte fină uşor deformabilă la rece, şi tratamentele de călire bainitică pentru obţinerea unor proprietăţi similare cu cele realizate prin călire şi revenire, însă cu avantajul evitării complete a tensiunilor termice şi structurale.

Astfel se explică interesul pe care l-au arătat o serie de cercetători pentru determinarea legăturilor ce există între structurile de transformare izotermă a austenitei şi proprietăţile mecanice. Cercetările s-au desfăşurat în două direcţii distincte. Prima a urmărit stabilirea proprietăţilor mecanice corespunzătoare structurilor rezultate dintr-o transformare izotermă incompletă, adică a structurilor alcătuite din cantităţi diferite de constituenţi de transformare izotermă şi martensită [4], [5], [6], [7]. A doua direcţie, în care se încadrează şi prezenta lucrare, are ca obiectiv stabilirea unei relaţii între structurile pure de transformare izotermă a austenitei, nerevenite şi revenite, şi proprietăţile lor mecanice.

Cele mai numeroase cercetări au fost făcute pe oţeluri aliate cu crom-molibden [8], [9], [10], [11], [12] şi pe oţeluri aliate cu nichel-crom [11], [12], [13], [14]. Au fost efectuate cercetări şi pe oţeluri aliate cu nichel-crom-molibden [11], [15], cu mangan [10] şi pe oţeluri aliate cu mangan-siliciu, cu crom-mangan-siliciu şi cu crom-vanadiu [16].

Pentru oţelurile aliate cu nichel şi crom sau cu crom şi molibden s-au putut pune în evidenţă unele caractere comune ale modului de variaţie a diferitelor proprietăţi în funcţie de temperatura de transformare izotermă, respectiv de structură [17]. S-a constatat că rezistenţa de rupere la tracţiune şi, în mod similar, limita elastică scad continuu pe măsură ce temperatura de transformare izotermă creşte, relativ rapid în intervalul Ms-400°C şi mult mai lent la temperaturi mai mari de 400°C. Pentru oţelurile cu un conţinut mai mare de 0,4%C, curba de variaţie a rezistenţei

de rupere la tracțiune prezintă, în intervalul 525 —500°C, o cocoașă. Această variație relativ bruscă a valorilor rezistenței la rupere la tracțiune este cunoscută sub denumirea de „anomalie de duritate", întrucît a fost pusă în evidență pentru prima dată pe curba de variație a durității [9]. Gîtuirea și rezilienta structurilor de transformare izotermă au un mod similar de variație, curba reprezentativă avînd un maxim relativ la 400°C, un minim la 450 —500°C, plasat în domeniul bainitei superioare, și un maxim absolut la 550 —575°C. Pentru temperaturi mai mari curba este descendentă, însă cu o pantă foarte mică. Curba de variație a alungirii la rupere este continuu ascendentă cu temperatura de transformare a austenitei. Fragilitatea bainitei superioare nu este pusă deci în evidență de variația alungirii la rupere.

Prezenta lucrare urmărește a contribui la lărgirea sferei datelor experimentale și a cunoștințelor în acest domeniu, a face în măsura posibilului anumite precizări și a verifica dacă pentru oțeluri diferite de cele studiate pînă în prezent se constată același mod de variație a proprietăților mecanice în funcție de temperatura de transformare izotermă.

CONDIȚIILE DE LUCRU

Cercetările au fost efectuate pe trei oțeluri hipoeutectoide pentru arcuri, dintre care două oțeluri aliate cu siliciu și unul aliat cu crom. Compozițiile chimice ale oțelurilor studiate sînt cuprinse în tabela 1. Aceleași oțeluri au fost studiate și într-o lucrare anterioară [18].

Diagramele *TTT* ale oțelurilor sînt arătate în figurile 1, 2 și 3.

Condițiile de determinare a cineticii transformării izoterme a austenitei, diagramele *TTT*, analiza amănunțită a acestor diagrame, punctele critice de transformare și structurile caracteristice sînt expuse în detaliu în lucrarea citată mai sus.

Tabela 1

Compozițiile chimice ale oțelurilor studiate

Calitatea oțelului	Compoziția chimică							
	C	Si	Cr	Mn	S	P	Ni	Cu
Arc_2	0,55	0,28	1,00	0,86	0,010	0,016	0,06	0,10
Arc_4	0,55	1,74	—	0,77	0,010	0,022	0,04	0,12
Arc_5	0,40	1,65	—	0,90	0,016	0,050	0,03	0,18

Pentru a exclude posibilitatea obținerii de structuri care să conțină austenită reziduală, respectiv martensită, au fost verificate pe cale magnetică perioadele de incubație și de transformare totală din 100 în 100°C. În toate cazurile, datele obținute au coincis cu determinările anterioare, care au stat la baza trasării diagramelor *TTT*.

În tabela 2 sînt înscrise valorile temperaturilor de început de transformare martensitică, iar în tabela 3 sînt indicate structurile de trans-

formare izotermă, domeniile lor de existență și temperaturile caracteristice, cărora le corespund în diagramele TTT minime sau maxime ale perioadelor de incubație și transformare sau modificări ale procesului de transformare a austenitei.

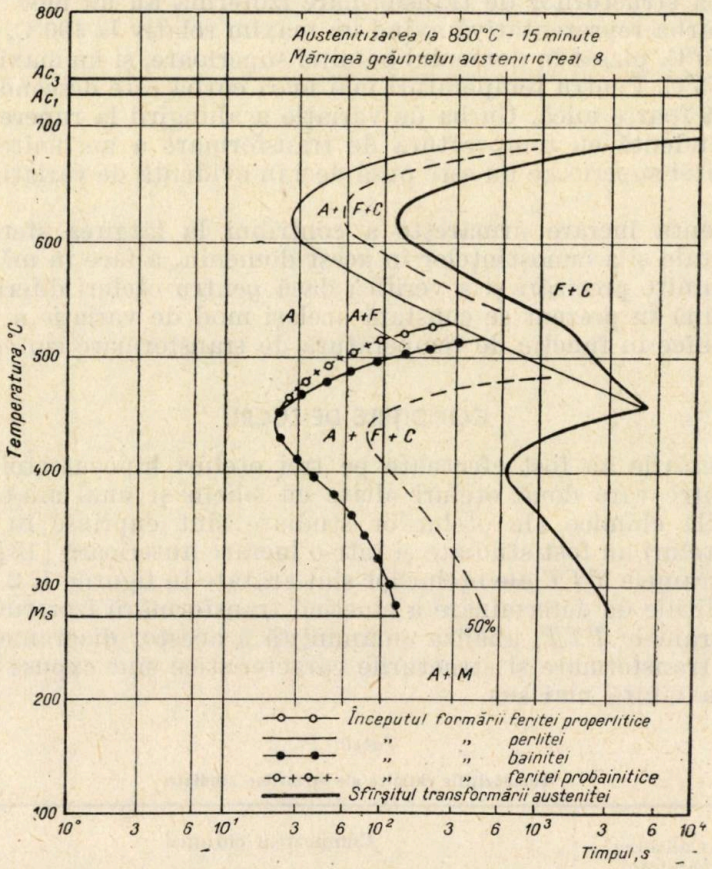


Fig. 1. — Diagrama *TTT* a oțelului Arc_2.

Pentru determinarea proprietăților mecanice au fost folosite sîrme cu diametrul de 2,5 mm și lungimea de 300 mm.

Tabela 2

Temperaturile de început de transformare martensitică

Calitatea oțelului	Valorile punctului M_s, °C
Arc_2	275
Arc_4	280
Arc_5	308

Austenitizarea oțelurilor a fost efectuată într-o baie de săruri la 850°C timp de 15 minute, iar călirile izoterme într-o baie din aliaj plumb-magneziu pentru temperaturile cuprinse între 300 și 400°C și în baie de plumb pentru temperaturile mai mari de 400°C.

Menținerea epruvetelor la temperatură constantă a fost făcută conform

diagramelor *TTT*, cu o depășire de cca. 5% a duratei totale de transformare. Răcirea după menținerea epruvetelor la temperatură constantă a fost făcută în aer. În băile de călire izotermă, epruvetele au fost introduse

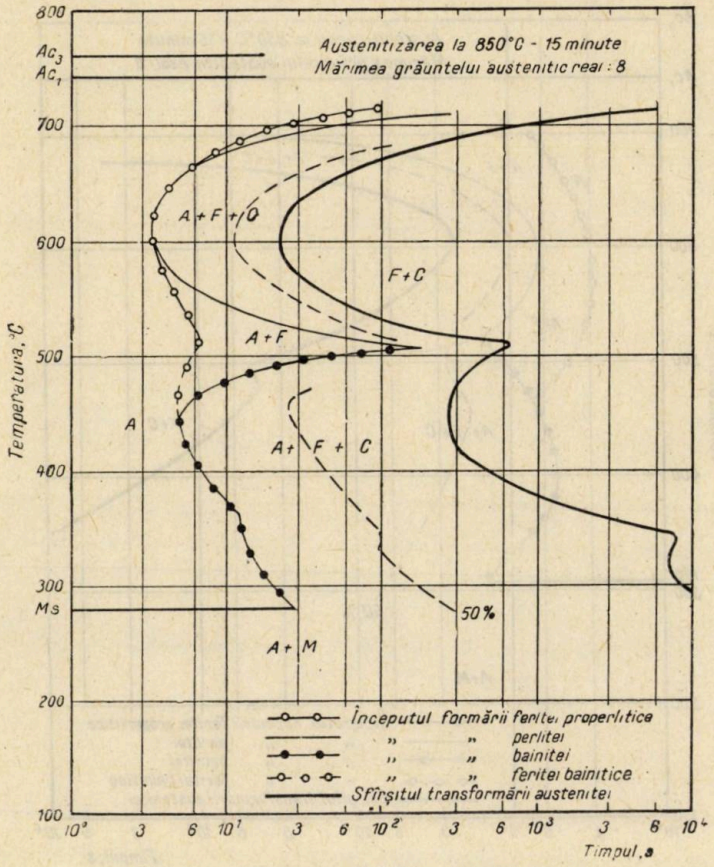


Fig. 2. — Diagrama *TTT* a oțelului Arc_4.

cu dispozitive speciale pentru a asigura menținerea lor în baie și pentru a evita deformările și supraîncălzirea locală a băilor. Pe fiecare dispozitiv au fost montate cîte 10 epruvete din același oțel. Băile de săruri și cele metalice au avut un volum de 35 dm^3.

Final, pentru îndepărtarea aliajului aderat, epruvetele au fost decapate timp de cîteva ore într-o soluție de acid clorhidric cu o concentrație de 5%. Epruvetele au fost controlate în timpul decapării din 30 în 30 minute și au fost scoase înainte de dizolvarea completă a stratului aderat. Ulterior, epruvetele au fost curățate prin frecare cu lemn de brad.

S-a evitat îndreptarea epruvetelor pentru a nu produce tensionări sau ecruisare locală.

Proprietățile mecanice analizate au fost: rezistența de rupere la tracțiune, limita elastică, alungirea și gîtuirea la rupere. Determinările au fost făcute la Centrul de cercetări metalurgice al Academiei R.P.R. și la

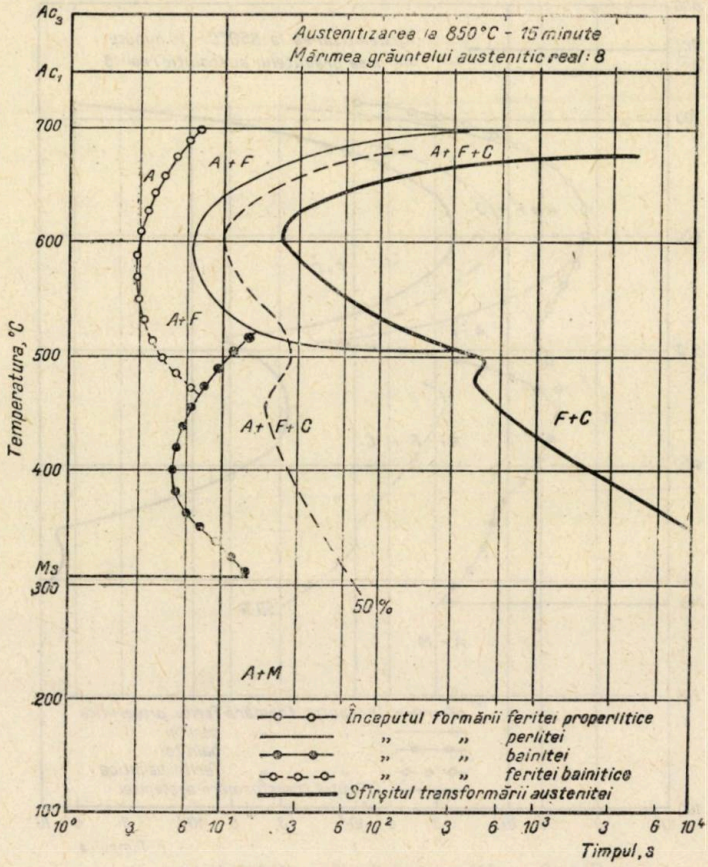


Fig. 3. — Diagrama *TTT* a oțelului Arc_5.

Uzina „Industria sîrmei". Limita elastică, rezistența corespunzătoare unei deformări permanente de 0,02%, a fost determinată cu o mașină de tracțiune cu o forță de 500 kg și cu un extensometru cu oglinzi, tip Martens, aplicînd metoda încărcării continue, cu viteză de încărcare constantă.

Încercările au fost efectuate conform standardelor în vigoare în R.P.R.

Au fost studiate proprietățile mecanice ale structurilor de transformare izotermă a austenitei, obținute în intervalul 300—650°C, prin va-

Tabela 3

Structurile de transformare izotermă și domeniile lor de existență

Calitatea oțelului	Temperatura °C	Structura	Observații
	275—355	bainită inferioară	
	355—380	bainită inferioară și bainită superioară	
			are loc trecerea de la mecanismul de formare a bainitei inferioare la cel al bainitei superioare
Ar_{c_2}	380—460	bainită superioară	
	460		
			minimul perioadei de incubație bainitică și maximul perioadei de transformare bainitică
	460—520	ferită probainitică, bainită superioară și perlită	
	533—700	perlită	
	620		
			minimul perioadei de incubație perlitică
	280—340	bainită inferioară	
	340—395	bainită inferioară și bainită superioară	
			are loc trecerea de la mecanismul de formare a bainitei inferioare la cel al bainitei superioare
	395—440	bainită superioară	
Ar_{c_4}	440		
			minimul perioadei de incubație bainitică
	440—508	ferită bainitică și bainită superioară	
	508—700	ferită properlitică și perlită	
	600		
			minimul perioadei de incubație perlitică
	308—340	bainită inferioară	
	340—360	bainită inferioară și bainită superioară	
			are loc trecerea de la mecanismul de formare a bainitei inferioare la cel al bainitei superioare
	360—470	bainită superioară	
Ar_{c_5}	400		minimul perioadei de incubație bainitică
	470		un maxim al perioadei de incubație
	470—510	ferită bainitică și bainită superioară	
	510—520	ferită bainitică, bainită superioară și perlită	
	520—700	ferită properlitică și perlită	
	570		minimul perioadei de incubație perlitică

riaţia temperaturii din 20 în 20°C în intervalul 300 —400°C şi din 40 în 40°C în intervalul 400 —650°C.

În toate cazurile, determinările proprietăţilor mecanice au fost făcute pe 3 —6 epruvete.

REZULTATELE OBŢINUTE

Rezistenţa de rupere la tracţiune. Curbele de variaţie a rezistenţei de rupere la tracţiune pentru oţelurile studiate sînt arătate în figura 4, iar

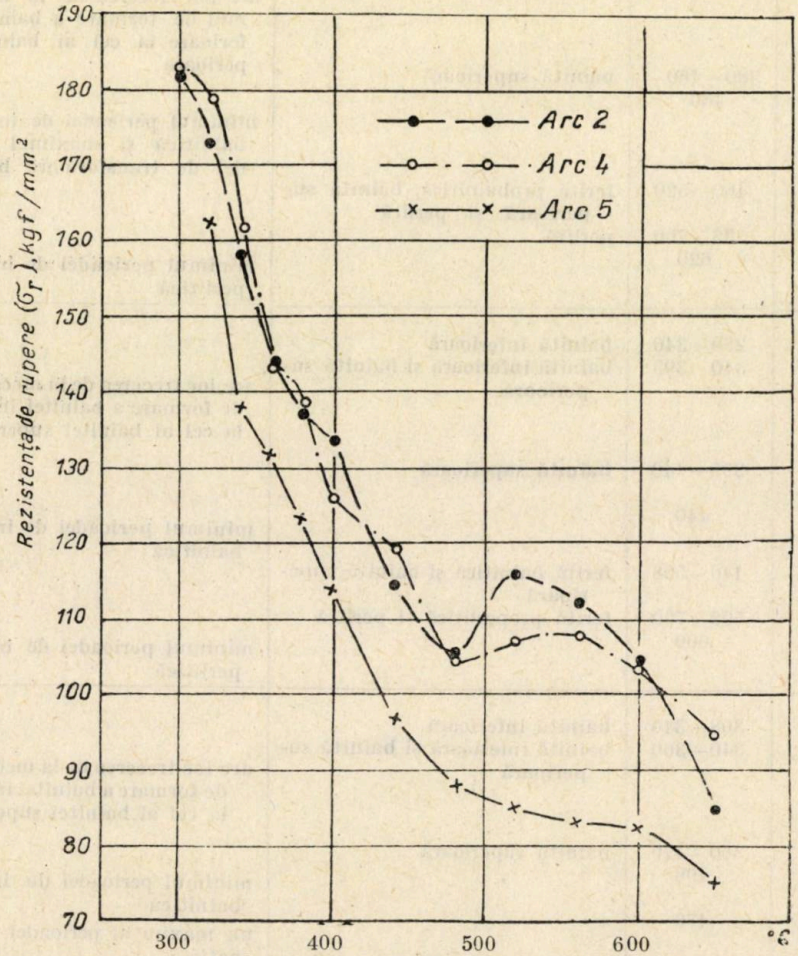


Fig. 4. — Variaţia valorilor rezistenţei de rupere la tracţiune, în funcţie de temperatura de transformare izotermă a austenitei, pentru oţelurile Arc_2, Arc_4 şi Arc_5.

valorile numerice sînt cuprinse în tabela 4. Rezistenţa de rupere la tracţiune scade pe măsură ce temperatura de transformare izotermă a auste-

Tabela 4

Valorile medii ale proprietăților mecanice pentru oțelurile Arc_2, Arc_4 și Arc_5

Calitatea oțelului	Temperatura °C	Rezistența de rupere la tracțiune σ_r kgf/mm²	Limita elastică $\sigma_{0,02}$ kgf/mm²	$\frac{\sigma_{0,02}}{\sigma_r}$	Alungirea % δ	Gîtuirea % ψ
	300	182,3	99,7	0,55	3,6	9,9
	320	172,9	98,9	0,57	3,6	15,0
	340	158,4	97,2	0,61	4,0	22,6
	360	143,9	92,7	0,64	5,4	37,2
	380	137,1	93,0	0,68	5,6	43,9
Arc_2	400	133,2	89,2	0,67	6,0	42,1
	440	114,4	75,0	0,66	6,3	32,6
	480	105,1	60,6	0,58	7,0	35,5
	520	115,4	73,7	0,64	8,0	45,3
	560	112,0	71,6	0,64	8,2	47,8
	600	103,9	66,7	0,64	9,0	63,1
	650	84,9	45,2	0,49	11,6	63,4
	300	182,6	102,9	0,56	2,6	27,0
	320	178,4	101,4	0,57	2,6	27,0
	340	161,3	97,2	0,60	3,0	30,2
	360	143,0	89,4	0,63	6,3	30,5
	380	138,1	89,0	0,64	6,6	30,1
Arc_4	400	125,3	71,7	0,57	10,0	32,4
	440	118,6	57,5	0,48	5,6	8,2
	480	104,1	55,0	0,53	7,0	24,4
	520	106,3	58,3	0,55	11,3	30,0
	560	107,2	65,4	0,61	11,2	29,2
	600	103,4	62,0	0,60	11,0	51,0
	650	94,1	42,2	0,45	11,0	47,5
	320	162,0	82,5	0,51	2,6	29,2
	340	137,5	79,5	0,58	4,0	36,0
	360	131,1	78,0	0,60	5,6	34,4
	380	123,0	73,0	0,59	5,5	29,4
Arc_5	400	113,4	64,5	0,57	4,6	18,5
	440	96,5	52,0	0,54	3,6	12,8
	480	87,2	48,8	0,56	7,3	31,9
	520	84,8	48,0	0,58	8,0	33,2
	560	82,5	48,0	0,57	8,3	33,3
	600	81,9	47,0	0,56	14,0	62,5
	650	74,8	41,2	0,55	16,6	60,9

nitei crește. Scăderea rezistenței de rupere la tracțiune în intervalul 300—650°C este de ordinul a 90—100 kgf/mm². Curbele oțelurilor Arc_2, cu 0,55%C și 1,00%Cr, și Arc_4, cu 0,55%C și 1,74%Si, sînt practic identice, o oarecare deosebire intervenind în intervalul 480—600°C. În acest interval de temperatură, valorile rezistenței de rupere la tracțiune prezintă o abatere pozitivă față de mersul normal al curbelor, abatere mai pronunțată în cazul oțelului Arc_2 decît în cazul oțelului Arc_4. Valoarea maximă a abaterii corespunde la 520—530°C pentru oțelul Arc_2 și la 550—560°C pentru oțelul Arc_4.

La oțelul Arc_5, care diferă de Arc_4 prin aceea că are un conținut mai mic de carbon, 0,4% față de 0,55%, abaterea constatată la oțelurile Arc_2 și Arc_4 se manifestă prin existența unui palier pe curba de variație a rezistenței de rupere la tracțiune.

La toate cele trei oțeluri ne aflăm în prezența „anomaliei de duritate", pusă în evidență de G. Meynet [9]. Această anomalie, ca și dependența sa de conținutul de carbon și de gradul de supraîncălzire la austenitizare, a fost constatată și de alte lucrări [10], [12], [13], [14], [17].

Dacă ținem seamă de amplitudinea maximă a anomaliei și de faptul că oțelul Arc_2 conține 1,00%Cr, în timp ce oțelul Arc_4 conține 1,74%Si, observăm că cromul în raport cu siliciul influențează mai puternic această anomalie.

Curbele de variație a rezistenței de rupere la tracțiune prezintă schimbări evidente de pantă la temperaturile 340 —360, 400 și 440 —450°C.

Pentru toate oțelurile studiate, scăderea cea mai pronunțată a rezistenței de rupere la tracțiune se produce în intervalul 300 —350°C și este de aproximativ 32 kgf/mm². Pantele curbelor se micșorează în intervalele 350 —400°C și 400 —450°C, scăderea rezistenței de rupere la tracțiune fiind de 25, respectiv 20 kgf/mm². Face excepție oțelul Arc_2, a cărui curbă prezintă în intervalul 400 —450°C o pantă mai accentuată decît în intervalul 350 —400°C, rezistența de rupere la tracțiune scăzînd în primul interval 23 kgf/mm² față de 17 kgf/mm² în cel de-al doilea interval.

Valorile rezistenței de rupere la tracțiune ale oțelului Arc_5 sînt mai mici decît cele ale oțelului Arc_4 în întregul interval de temperatură 300 — 650°C. Aceste oțeluri nedeosebindu-se practic decît prin conținuturile de carbon, reiese influența pozitivă a conținuturilor ridicate de carbon asupra rezistenței de rupere la tracțiune, aspect demonstrat mult mai complet de G. Meynet [9] și R. Potaszkin [13].

Influența conținutului de carbon asupra rezistenței de rupere la tracțiune este mai accentuată la temperaturi mai mari de 400°C. Astfel, în intervalul 300 —400°C, diferența dintre valorile rezistenței de rupere la tracțiune este de cca. 10 kgf/mm², în timp ce la temperaturi mai mari de 400°C diferența crește pînă la cca. 20 kgf/mm².

Limita elastică. Variația limitei elastice în funcție de temperatura de transformare izotermă a austenitei este similară cu variația rezistenței de rupere la tracțiune. În general, valorile limitei elastice se micșorează pe măsură ce temperatura de transformare crește (fig. 5 și tabela 4). În intervalul 360 —380°C, curbele oțelurilor Arc_2 și Arc_4 prezintă un palier, iar curba oțelului Arc_5 o schimbare de pantă.

La 480°C, curbele oțelurilor Arc_2 și Arc_4 prezintă un punct de întoarcere, care constituie începutul unei convexități ce se extinde pînă la 620°C. Vîrful convexității se plasează în intervalul 520 —560°C : la 520°C la oțelul Arc_2 și la 550°C la oțelul Arc_4.

Ca și în cazul variației rezistenței de rupere la tracțiune, convexitatea curbei oțelului Arc_2, aliat cu crom, este mai pronunțată decît aceea a oțelului Arc_4, aliat cu siliciu.

Curba oțelului Arc_5 are o schimbare accentuată de pantă la 450°C, iar în intervalul 480 —600°C devine practic orizontală.

În întregul interval studiat, valorile limitei elastice a oțelului Arc_5 sînt mai mici decît ale oțelului Arc_4, ca urmare directă a conținutului mai mic de carbon.

Raportul $\frac{\sigma_{0,02}}{\sigma_r}$. Variația raportului dintre limita elastică și rezistența de rupere la tracțiune este reprezentată în figura 6. Curbele sînt

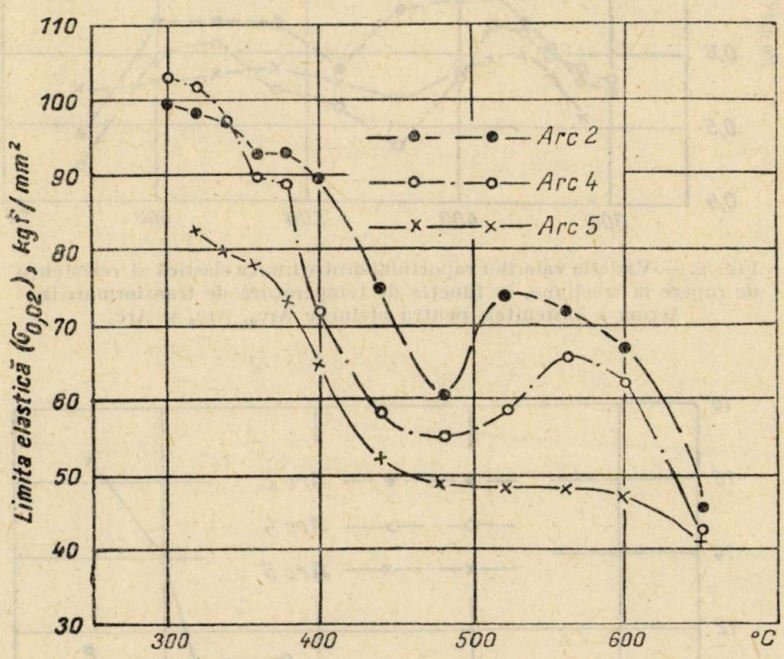


Fig. 5. — Variația valorilor limitei elastice, în funcție de temperatura de transformare izotermă a austenitei, pentru oțelurile Arc_2, Arc_4 și Arc_5.

ascendente în intervalul 300 —380°C, prezintă un minim la 440°C pentru oțelurile Arc_4 și Arc_5 și la 480°C pentru oțelul Arc_2 și sînt din nou ascendente, formînd un maxim între 520 și 560°C.

În intervalul 300 —650°C, raportul variază între 0,49 și 0,68 pentru oțelul Arc_2, între 0,45 și 0,63 pentru Arc_4 și între 0,50 și 0,60 pentru oțelul Arc_5.

Alungirea. Pentru oțelurile studiate există o deosebire esențială între modul de variație a alungirii la rupere în funcție de temperatura de transformare izotermă a austenitei (fig. 7 și tabela 4). Deosebirea apare între variația alungirii oțelului Arc_2, aliat cu crom, și variația alungirii oțelurilor Arc_4 și Arc_5, aliate cu siliciu.

Alungirea oțelului Arc_2 crește continuu cu temperatura de transformare, variind deci în sens invers în raport cu rezistența de rupere la tracțiune. Acest mod de variație a fost constatat și în cazul oțelurilor aliate cu crom și molibden sau cu nichel și crom [8] —[14]. Curba de variație

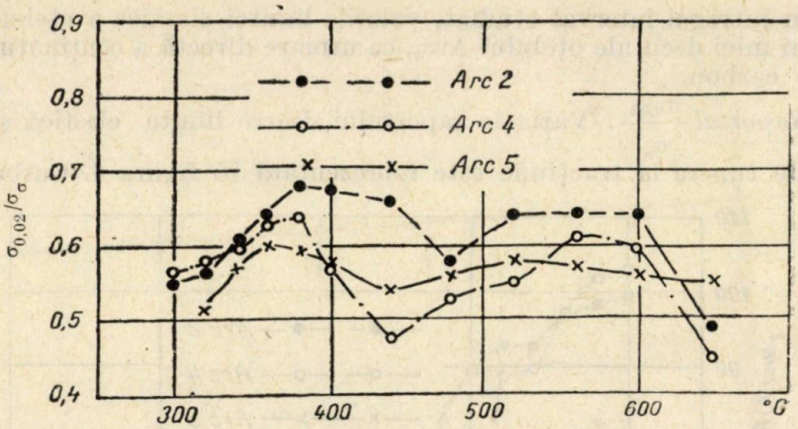


Fig. 6. — Variaţia valorilor raportului dintre limita elastică şi rezistenţa de rupere la tracţiune, în funcţie de temperatura de transformare izotermă a austenitei, pentru oţelurile Arc_2, Arc_4 şi Arc_5.

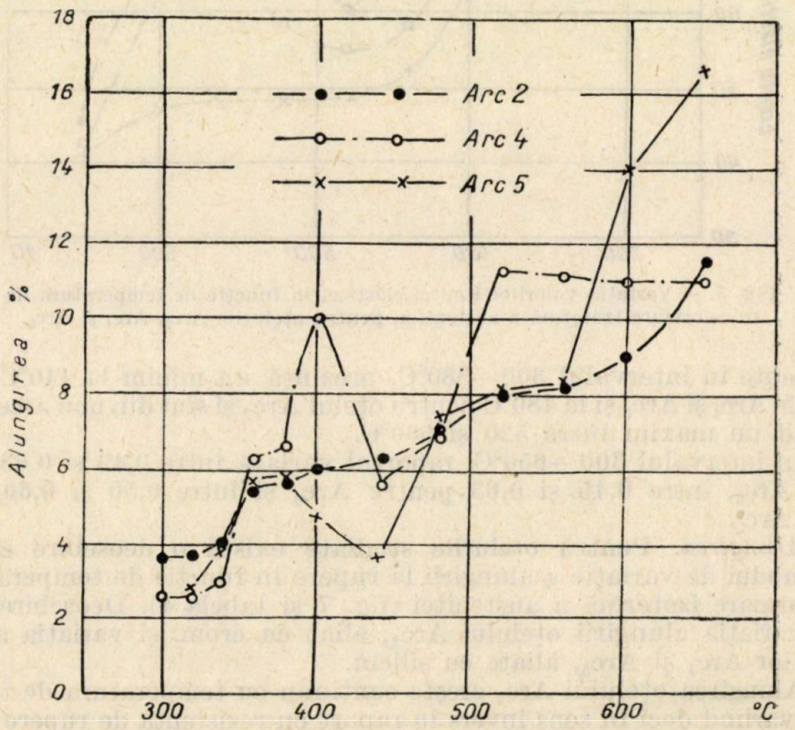


Fig. 7. — Variaţia valorilor alungirii, în funcţie de temperatura de transformare izotermă a austenitei, pentru oţelurile Arc_2, Arc_4 şi Arc_5.

a alungirii prezintă o inflexiune între 350 și 380°C și o alta la 450°C. În intervalul 520—560°C, interval unde pe curba variației rezistenței de rupere la tracțiune apare „anomalia de duritate", curba are un palier. În continuare pînă la 650°C, alungirea crește mai accentuat.

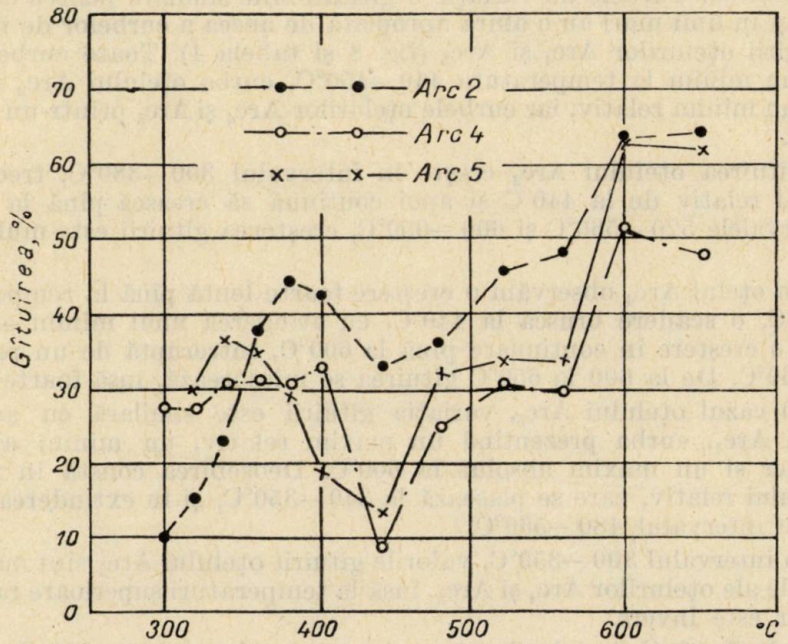


Fig. 8. — Variația valorilor gîtuirii, în funcție de temperatura de transformare izotermă a austenitei, pentru oțelurile Arc_2, Arc_4, și Arc_5.

Curbele oțelurilor Arc_4 și Arc_5 sînt similare între ele și se deosebesc de curba oțelului Arc_2 prin faptul că la temperatura de 440—450°C trec printr-un minim pronunțat.

În cazul oțelului Arc_4, alungirea crește în intervalul 300—400°C, foarte lent pînă la 340°C și rapid în intervalele 340—360°C și 380—400°C. Între 360 și 380°C curba prezintă un palier, corespunzător palierului de pe curba limitei elastice. La 400°C curba prezintă un maxim relativ. Trecînd prin punctul minim de la 440—450°C, curba atinge un maxim absolut la 520°C. În continuare pînă la 650°C, alungirea scade, însă extrem de lent.

Alungirea oțelului Arc_5 crește pînă la temperatura de 360°C, unde atinge un maxim relativ, și apoi scade pînă la temperatura de 440—450°C. Între 480 și 560°C, în intervalul corespunzător „anomaliei de duritate" de pe curba variației rezistenței de rupere la tracțiune, creșterea alungirii este mică. În continuare pînă la 650°C, creșterea alungirii este rapidă.

Cu toate că modul de variație a alungirii este similar, se constată că pentru oțelurile Arc_4 și Arc_5 nu se poate stabili o legătură între raportul

valorilor alungirii şi raportul valorilor rezistenţei de rupere la tracţiune. Astfel, deşi valorile rezistenţei de rupere la tracţiune a oţelului Arc_5 sînt inferioare celor ale oţelului Arc_4, constatăm că pînă la temperatura de 560°C valorile alungirii oţelului Arc_5 sînt mai mici decît ale oţelului Arc_4.

Gîtuirea. Curbele de variaţie a gîtuirii sînt similare pentru cele trei oţeluri şi în linii mari au o alură apropiată de aceea a curbelor de variaţie a alungirii oţelurilor Arc_4 şi Arc_5 (fig. 8 şi tabela 4). Toate curbele trec printr-un minim la temperatura 440 —450°C, curba oţelului Arc_2 trecînd printr-un minim relativ, iar curbele oţelurilor Arc_4 şi Arc_5 printr-un minim absolut.

Gîtuirea oţelului Arc_2 creşte în intervalul 300 —380°C, trece prin minimul relativ de la 440°C şi apoi continuă să crească pînă la 650°C. În intervalele 520 —560°C şi 600 —650°C, creşterea gîtuirii este mult încetinită.

La oţelul Arc_4 observăm o creştere foarte lentă pînă la temperatura de 400°C, o scădere bruscă la 440°C, cu atingerea unui minim absolut, şi apoi o creştere în continuare pînă la 600°C, întreruptă de un palier la 520 —560°C. De la 600 la 650°C gîtuirea se micşorează, însă foarte puţin.

În cazul oţelului Arc_5, variaţia gîtuirii este similară cu aceea a oţelului Arc_4, curba prezentînd un maxim relativ, un minim absolut, un palier şi un maxim absolut la 600°C. Deosebirea constă în poziţia maximului relativ, care se plasează la 340 —350°C, şi în extinderea palierului pe intervalul 480 —560°C.

În intervalul 300 —350°C, valorile gîtuirii oţelului Arc_2 sînt mai mici decît cele ale oţelurilor Arc_4 şi Arc_5, însă la temperaturi superioare raportul valorilor este invers.

Valorile gîtuirii oţelurilor Arc_4 şi Arc_5 sînt foarte apropiate în întreg intervalul 300 —650°C.

RELAŢIA DINTRE STRUCTURI ŞI PROPRIETĂŢI

Determinarea valorilor constantei n din ecuaţia lui Zener şi a valorilor energiei de activare pe baza curbelor cineticii transformării izoterme a austenitei [19], [20], [21] şi analiza chimică şi röntgenografică a carburilor [22], [23] au arătat că la temperatura de 350°C procesul de transformare a austenitei se modifică esenţial. Această temperatură este considerată ca limita dintre domeniul bainitei superioare şi cel al bainitei inferioare.

Autorii au arătat că modificarea procesului de formare a bainitei se desfăşoară într-un interval de temperatură care include în general temperatura de 350°C. În acest interval se produce o creştere apreciabilă a dilataţiei care însoţeşte transformarea izotermă a austenitei [24], [25].

În cazul oţelurilor studiate, modificarea procesului de transformare a austenitei în bainită se produce în intervalele 355 —380°C la oţelul Arc_2, 340 —395°C la oţelul Arc_4 şi 340 —360°C la oţelul Arc_5 [18], [24].

Rezultatele obținute în prezenta lucrare arată că această modificare a procesului de formare a bainitei se manifestă suficient de clar și în variația valorilor proprietăților mecanice în funcție de temperatură.

La oțelul Arc_2, curba rezistenței de rupere la tracțiune prezintă o inflexiune în intervalul 350 —400°C, pe curba limitei elastice este un palier la 360 —380°C, curba alungirii are o inflexiune în intervalul 340 —380°C, iar curbele gîtuirii și raportului $\sigma_{0,02}/\sigma_r$ au un maxim la 380°C.

La oțelul Arc_4, modificarea procesului de formare a bainitei se manifestă pe curba rezistenței de rupere la tracțiune prin schimbările de direcție de la 360 și 400°C, prin existența unui palier, în intervalul 360 —380°C, pe curbele limitei elastice și alungirii, iar pe curbele gîtuirii și raportului $\sigma_{0,02}/\sigma_r$ prin maximul de la 400°C.

La oțelul Arc_5 se constată o inflexiune pe curba rezistenței de rupere la tracțiune la 340 —360°C, o schimbare de pantă la 360°C pe curba limitei elastice și un maxim la 360°C pe curbele raportului $\sigma_{0,02}/\sigma_r$, alungirii și gîtuirii.

Observăm că sensul de variație a proprietăților mecanice se menține și în intervalul de temperatură în care se desfășoară modificarea procesului de formare a bainitei. Putem admite pe baza acestei constatări că în acest interval, în care structura nu poate fi decît un amestec de bainită inferioară și bainită superioară, bainita inferioară este în proporție predominantă.

Bainita superioară, în comparație cu cea inferioară, întrunește valori mai scăzute atît pentru proprietățile de rezistență, cît și pentru cele legate de plasticitate.

În oțelurile studiate, bainita superioară pură se formează în următoarele intervale de temperatură : 380 —460°C în oțelul Arc_2 ; 395 —440°C în oțelul Arc_4 și 360 —470°C în oțelul Arc_5 (fig. 1, 2, 3 și tabela 3).

În aceste intervale de temperatură, valorile tuturor proprietăților mecanice scad cu creșterea temperaturii de transformare izotermă a austenitei. Face excepție de la această lege alungirea oțelului Arc_2, care variază ascendent și în acest interval, cu observația însă că variația este foarte lentă.

Valorile minime ale gîtuirii pentru cele trei oțeluri și ale alungirii și raportului $\sigma_{0,02}/\sigma_r$ pentru oțelurile Arc_4 și Arc_5 se obțin la 440 —450°C, adică la limita superioară a intervalului de temperatură în care se formează bainita superioară ca constituent unic.

Peste limita superioară a intervalului în care apare în stare pură, bainita superioară coexistă cu ferita sau perlita sau cu ambii constituenți. În oțelul Arc_2, bainita superioară se găsește în asociație cu ferita probainitică și cu perlita pînă la temperatura de 520°C ; în oțelul Arc_4 apare împreună cu ferita bainitică pînă la 508°C, iar în oțelul Arc_5 este asociată cu ferita bainitică pînă la 510°C și între 510 și 520°C cu ferita bainitică și cu perlita.

Diferențierea între ferita bainitică și probainitică a fost făcută de autori într-o lucrare anterioară [18].

Efectul negativ al prezenţei bainitei superioare asupra proprietăţilor mecanice se constată şi în aceste intervale de temperatură, însă cu intensitate redusă, ca urmare a prezenţei feritei şi perlitei.

În aceste intervale, alungirea şi gîtuirea se redresează, iar valorile rezistenţei de rupere la tracţiune şi cele ale limitei elastice continuă să scadă pînă la temperatura de 480°C, însă lent în toate cele trei oţeluri.

În intervalul 480—600°C, interval în care se manifestă „anomalia de duritate", curbele rezistenţei de rupere la tracţiune şi limitei elastice prezintă convexităţi, cu amplitudinea maximă la 520—560°C, ca în cazul oţelurilor Arc_2 şi Arc_4. La oţelul Arc_5, convexitatea curbei este înlocuită printr-un palier, ca urmare a faptului că structura formată în acest interval conţine o cantitate apreciabilă de ferită.

Pe curbele alungirii şi gîtuirii, „anomalia de duritate" este pusă în evidenţă de prezenţa unui palier sau a unei inflexiuni.

Modificarea esenţială a modului de variaţie a valorilor proprietăţilor mecanice în intervalul 480—600°C, îndeosebi a proprietăţilor de rezistenţă, este în primul rînd consecinţa faptului că în structură apar proporţii mici de bainită superioară şi de ferită probainitică sau bainitică. Aceşti constituenţi sînt înlocuiţi parţial sau total de perlită, care, la temperaturile corespunzătoare sau inferioare cotului perlitic, este foarte fină. Este deci explicabil faptul că, la temperatura-limită a intervalului în care apare bainita superioară sau la temperaturi mai ridicate cu 20—40°C, „anomalia de duritate" atinge un maxim.

La temperaturi mai mari de 600°C, scăderea proprietăţilor de rezistenţă este provocată de creşterea cantităţii de ferită şi diminuarea fineţii perlitei.

CONCLUZII

Cercetările efectuate pe un oţel aliat cu crom şi două oţeluri aliate cu siliciu în scopul de a stabili influenţa structurilor de transformare izotermă a austenitei asupra proprietăţilor mecanice permit a deduce următoarele concluzii :

Valorile rezistenţei de rupere la tracţiune şi ale limitei elastice scad pe măsură ce temperatura de formare a structurilor creşte. În intervalul 480—600°C, curbele de variaţie a acestor proprietăţi prezintă o convexitate al cărei maxim este la 520—560°C. Acest maxim corespunde sau este decalat cu 20—40°C faţă de temperatura care constitue limita superioară a domeniului în care bainita superioară coexistă cu ferita sau perlita.

Valorile gîtuirii, indiferent de compoziţia chimică a oţelului, cresc în domeniul bainitei inferioare şi în domeniul de trecere de la procesul de formare a bainitei inferioare la cel al bainitei superioare. În domeniul bainitei superioare pure, valorile gîtuirii scad, atingînd un minim la temperatura care constitue limita superioară a acestui domeniu. Apariţia în structură a feritei sau perlitei provoacă redresarea valorilor gîtuirii. În

intervalul 480—600°C, prezența perlitei cu finețe accentuată provoacă staționarea valorilor gîtuirii sau creșterea lor foarte ușoară. Ferita în cantitate mai mare și perlita cu finețe diminuată provoacă, în intervalul 600—650°C, o ușoară scădere a valorilor gîtuirii.

Variația alungirii oțelurilor aliate cu siliciu, în funcție de temperatura de transformare izotermă a austenitei, este similară cu variația gîtuirii. O deosebire intervine în intervalul 600—650°C, în sensul că alungirea poate crește sau poate să rămînă constantă, în funcție de cantitatea și distribuția feritei și perlitei în structură. În cazul oțelului aliat cu crom, alungirea crește continuu cu temperatura de transformare izotermă a austenitei. Însă, în intervalul în care se formează bainita superioară pură, creșterea alungirii este foarte mică.

Valorile raportului $\sigma_{0,02}/\sigma_r$ variază între 0,49 și 0,68. Curba variației acestui raport în funcție de temperatura de transformare izotermă a austenitei, respectiv în funcție de structură, prezintă un maxim la temperatura corespunzătoare limitei superioare a intervalului în care bainita inferioară coexistă cu cea superioară și un alt maxim în intervalul „anomaliei de duritate". Curba prezintă un minim la limita superioară a domeniului de existență a bainitei superioare pure.

Sensul de variație a proprietăților mecanice din domeniul bainitei inferioare se menține și în intervalul în care bainita inferioară coexistă cu cea superioară. Aceasta ne determină să admitem că în acest domeniu proporția de bainită inferioară este predominantă.

Primită de redacție la 20 februarie 1964.

BIBLIOGRAFIE

1. K. I. IRVINE, F. B. PICKERING, The Journal of the Iron and Steel Institute, *12*, 292—309 (1957).
2. K. I. IRVINE, F. B. PICKERING, Iron and Steel, **31**, *6*, 247—255 (1958).
3. K. I. IRVINE, The Journal of the Iron and Steel Institute, **200**, *10*, 820—833 (1962).
4. DELBART și POTASZKIN, Revue de Métallurgie, **43**, *3* și *4*, 84 (1946).
5. DELBART și POTASZKIN, The Journal of the Iron and Steel Institute, *12*, 527 (1947).
6. CONNERT și KIESSLER, Stahl und Eisen, **LXVIII**, *9—10*, 137—151 (1948).
7. R. F. HEHEMANN ,V J. LUHAN, A. R. TROIANO, Transactions of American Society for Metals, *49*, 409—426 (1957).
8. R. POTASZKIN, M. JASPART, Revue de Métallurgie, *4*, 314—327 (1951).
9. G. MEYNET, Revue de Métallurgie, *6*, 365—379 (1954).
10. R. POTASZKIN, K. BAR-AVI, Revue de Métallurgie, *55*, 345—363 (1958).
11. J. APRAIZ-BARREIRO, E. J. GARCIA-SERDINERO, Y. E. ASENSI-ALVAREZ, Arenas-Instituto del Hierro y del Acero, *85*, 253—275 (1963).
12. R. POTASZKIN, K. BAR-AVI, Les Mémoires Scientifiques de la Revue de Métallurgie, **58**, *4*, 261—275 (1961).
13. R. POTASZKIN, K. BAR-AVI, D. DAVID, Les Mémoires Scientifiques de la Revue de Métallurgie, **58**, *4*, 285—305 (1961).
14. R. POTASZKIN, K. BAR-AVI, Les Mémoires Scientifiques de la Revue de Métallurgie, **60**, *5*, 335—349 (1963).
15. G. DELBART, R. POTASZKIN, The Journal of Iron and Steel Institute, *11*, 527—535 (1953).
16. G. DELBART, F. MARATRAY, Revue de Métallurgie, *11*, 781—806 (1953).
17. R. POTASZKIN, K. BAR-AVI, Les Mémoires Scientifiques de la Revue de Métallurgie, **60**, *5*, 350—358 (1963).

18. TR. DUMITRESCU, C. IONESCU, M. SOLACOLU, St. cerc., metalurg., **VII**, *3*, 283–303 (1962) și Revue Roumaine de Métallurgie, **VIII**, *1*, 13–29 (1963).
19. S. V. RADCLIFFE, F. O. ROLLANSON, The Journal of the Iron and Steel Institute, *1*, *56–65* (1959).
20. J. S. WHITE, W. S. OWEN, The Journal of the Iron and Steel Institute, *5*, 79–82 (1960).
21. P. VASUDEVAN, L. W. GRAHAM, H. J. AXON, Iron and Steel, *22*, 229-232 (1959).
22. J. POMEY, J. DELIRY, M. WINTENBERGER, R. LAFONT, P. LESAGE, A. DIAMENT, Comptes Rendus, **251**, *15*, 1507–1508 (1960).
23. I. DELIRY, M. WINTENBERGER, J. POMEY, Comptes Rendus, **252**, *18*, 2713–2715 (1961).
24. Tr. DUMITRESCU, C. IONESCU, M. SOLACOLU, St. cerc. metalurg., **VI**, *4*, 359–374 (1961) și Revue Roumaine de Métallurgie, **VII**, *1*, 27–40 (1962).
25. Tr. DUMITRESCU, C. IONESCU, M. SOLACOLU, St. cerc. metalurg., **VIII**, *2*, 131–153 (1963) și Revue Roumaine de Métallurgie, **VIII**, *2*, 155–174 (1963).

MODIFICĂRI STRUCTURALE LA TRANSFORMAREA IZOTERMĂ A AUSTENITEI ÎNTR-UN OȚEL Cr-Si-Mo CU 5% Cr[1)]

DE

B. ROTENSTEIN și L. STAICU

INTRODUCERE

Dintre oțelurile refractare, oțelurile cu 5% Cr și adaosuri de alte elemente de aliere pentru organe de mașini sînt mai puțin studiate.

Din această categorie face parte și oțelul cu 0,55—0,65% C; 1,40—1,70% Si; 5,50—6,00% Cr și 0,25—0,40% Mo.

Oțelul cu această compoziție are ca element dominant de aliere cromul. Considerînd conținutul de crom în oțelul supus cercetării, putem aprecia, cu aproximația impusă de prezența celorlalte elemente — Si și Mo — în proporții relativ reduse, că punctul figurativ corespunzător se situează pe diagrama schematică de structuri ale oțelului cu crom [1] la limita dintre domeniul oțelului hipoeutectoid și cel al oțelului hipereutectoid (fig. 1).

Pe diagrama de echilibru a aliajului Fe—C, conținînd 6% Cr [2], ordonata corespunzătoare oțelului cu 0,55% C este situată în imediata apropiere a punctului S (fig. 2). Pe aceeași diagramă se indică o dublare a punctului Ac_1, precum și posibilitatea punerii în soluție a carburilor în exces la temperaturi mai ridicate de 900°C.

Date privind transformarea izotermă a austenitei într-un oțel refractar Cr—Si—Mo de tipul celui care ne interesează nu se găsesc în literatură. A. Rose și W. Peter [3] au studiat influența cromului asupra descompunerii austenitei subrăcite în cazul conținuturilor în crom de cel mult 3,5%. După Ziuzin [4], creșterea conținutului în crom de la 2,2% pînă la 8,2% în oțelul cu 0,5% C provoacă separarea celor două intervale ale transformării și deplasarea intervalului intermediar mult spre dreapta diagramei și la temperaturi mai joase. Efecte similare, datorite cromului (în pro-

[1)] Publicat în „Rev. roum. des sci. techn., Métallurgie," 1964, nr. 2.

St. cerc. metalurg., tom 9, nr. 2, p. 147—159, București, 1964

porţii de la 0,51% la 2,4%), au fost constatate de Manning şi Loring la oţeluri crom-molibden cu 0,30% Cr şi 0,33% Mo [4].

În lucrarea de faţă s-a urmărit rezolvarea următoarelor probleme:

1) transformarea izotermă a austenitei subrăcite de la temperatura de 980°C, indicată ca temperatură de călire pentru acest oţel;

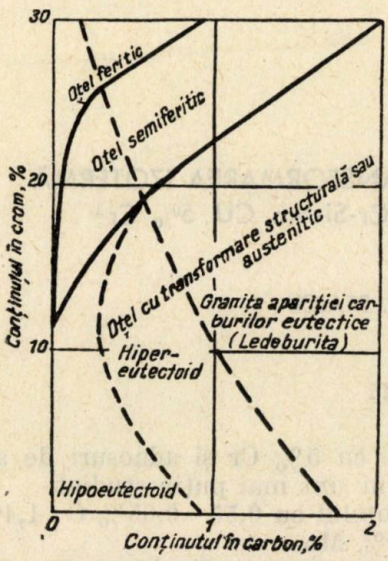


Fig. 1. — Diagrama schematică structurală a oţelului cu crom [2].

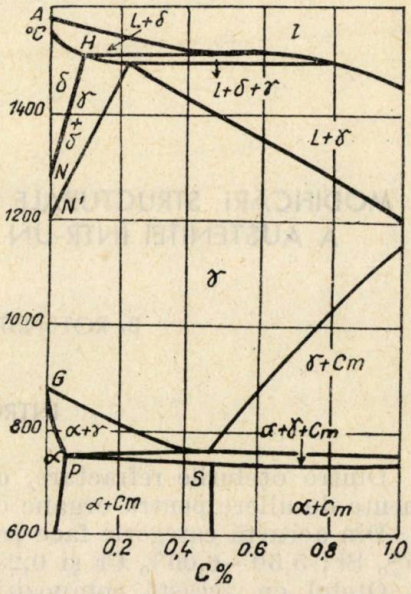


Fig. 2. — Secţiune verticală prin sistemul ternar Fe—Cr—C la 6% Cr [3].

2) modificările structurale ale carburilor în timpul menţinerilor izoterme;

3) influenţa temperaturii de austenitizare asupra transformării austenitei subrăcite.

MATERIALUL ŞI METODICA CERCETĂRII

Compoziţia chimică a şarjei de oţel utilizate în cercetările expuse în această lucrare este arătată în tabela 1.

Un lingou de 600 kg a fost recopt, eboşat şi forjat treptat la diametrele de 100; 75 şi 22—25 mm. Între diferitele operaţii de forjare, barele au fost supuse unor încălziri de înmuiere.

Barele cu diametrul de 22—25 mm au fost recoapte la 900°C timp de 3 h. Pentru obţinerea baretelor cu secţiuni potrivite prelucrării prin strunjire, a probelor necesare încercărilor magnetice, dilatometrice, microscopice şi pentru analiza carburilor, o parte din bare au fost secţionate longitudinal. După prelucrarea mecanică finală, probele magnetice au fost recoapte la 500°C, timp de 1/2 h, în vid de $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ mm col. Hg.

Obținerea diagramei transformării izoterme a austenitei subrăcite de la 980°C și studiul influenței temperaturii de austenitizare (între 850 și 980°C) asupra cineticii transformării s-au făcut prin încercări termomagnetice la termomagnetometrul „Automatica".

Tabela 1

Compoziția chimică a șarjei cercetate

Compoziția chimică %							
C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Cu
0,55	1,75	0,62	0,02	0,01	5,60	0,23	0,09

Pentru obținerea datelor privind transformarea austenitei subrăcite la temperaturi în vecinătatea și deasupra punctului Ac_2 și pentru stabilirea curbei de început de transformare după austenitizare la 1 050°C, s-a folosit metoda microscopică, tratamentele termice efectuîndu-se fie în cuptoare cu băi metalice, fie în cuptoare cu atmosferă obișnuită. În cel de-al doilea caz, probele au fost inițial închise în fiole de cuarț, în care s-a realizat un vid de cca. $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ mm col. Hg.

Stabilirea punctelor *Ms* s-a efectuat pe cale magnetometrică, precum și cu metoda microscopică. Probele microscopice au fost călite în vid, de la temperaturi corespunzătoare, în camera pentru observații la temperaturi înalte a microscopului Reichert. Observarea transformării martensitice s-a realizat urmărindu-se formarea figurilor de relief pe suprafața probelor subrăcite suficient de repede de la temperatura de austenitizare.

Variația mărimii grăuntelui austenitic în funcție de temperatura de austenitizare s-a stabilit tot la microscopul pentru studii la temperaturi înalte, limitele grăunților de austenită fiind puse în evidență prin vaporizarea preferențială a aliajului de-a lungul acestor limite, la temperaturi înalte și în vid înaintat de $5 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-5}$ mm col. Hg.

Probele pentru studiul carburilor au fost de formă cilindrică: Ø 12 × 90 mm. După tratamentele termice respective în băi metalice, secțiunea lor s-a redus prin strunjire la Ø 10 mm. Ele au fost supuse dizolvării electrolitice pentru separarea carburilor. Ca electrolit s-a folosit o soluție de HCl 0,2 N cu 5% acid citric [5]. Densitatea de curent a fost de 0,02 A/cm², iar durata electrolizei de 18 h.

Reziduul obținut sub formă de pulbere s-a analizat la o instalație roentgenostructurală de tip URS-KI-70. S-a utilizat metoda Debye, cu radiație de crom, tensiunea de 25 kV și curentul de 15 mA. Durata expunerii a fost de 8 h.

REZULTATELE EXPERIMENTALE

Transformarea izotermă a austenitei subrăcite de la 980°C. Diagrama transformării izoterme a austenitei este redată în figura 3.

Intervalul perlitic al transformării se extinde pînă la aproximativ 500°C.

Între Ac_1 şi 500°C, transformarea are perioada de incubaţie cea mai scurtă la 660—680°C, domeniu în care ea este de 120—130 s. Durata cea mai scurtă a descompunerii izoterme complete a austenitei se constată la temperatura de 645—655°C, ea fiind de 29—30 min.

Cu toate că oţelul supus cercetării nu conţine decît 5,6% Cr, totuşi încercările termomagnetice, cît şi probele microscopice, menţinute la temperaturi sub 500°C timp lung — pînă la 8 h —, nu ne-au indicat nici o transformare a austenitei subrăcite în intervalul intermediar.

Deci diagrama transformării izoterme a austenitei subrăcite la oţelul de supape Cr—Si—Mo este formată din două intervale ale transformării : intervalul perlitic şi cel martensitic (fig. 3). Între 500 şi 250°C (în cazul şarjei cercetate, la alte şarje acest domeniu putînd varia în jurul acestei temperaturi) există un domeniu de stabilitate foarte mare a austenitei, care poate fi cu uşurinţă folosit pentru omogenizarea temperaturii pieselor executate din acest oţel înainte de a fi călite.

Cercetarea microstructurii oţelului austenitizat la 980°C, menţinut la o temperatură subcritică în cadrul perioadei de incubaţie şi apoi călit sau călit direct, ne-a arătat că austenitizarea la temperatura menţionată nu este suficientă pentru punerea completă în soluţie a carburilor. Această observaţie microscopică a fost confirmată şi de rezultatele examenului roentgenografic al carburilor separate prin electroliză din probe călite de la 980°C (tabela 2).

În microstructura probelor tratate termic corespunzător pentru studiul fazelor formate prin descompunerea austenitei, la microscopul optic se constată că, indiferent de temperatura de menţinere, de la început apare perlita şi nu o singură fază în exces (fig. 4, 5 şi 6).

Se remarcă însă aspectul diferit al formaţiilor de perlită apărute în prima etapă a transformării. Grăunţii de perlită formată la temperatură înaltă au de la început o formă cvasipoligonală, dezvoltîndu-se uniform, mai ales la intersecţia rosturilor grăunţilor de austenită (fig. 4). La temperaturi mai joase, grăunţii de perlită au o formă alungită, ocupînd de la început aceste rosturi (fig. 5 şi 6).

Aceasta ne arată că la temperaturi joase procesul de precipitare a perlitei are loc cu menţinerea orientării ordonate a carburii din acest constituent în raport cu austenita. Într-o etapă mai avansată a transformării nu se mai constată nici o deosebire între microstructurile formate în urma menţinerii probelor la diferite temperaturi (fig. 7 şi 8). Deci formarea iniţială a perlitei la temperaturi sub 600°C prezintă unele trăsături ale transformării intermediare.

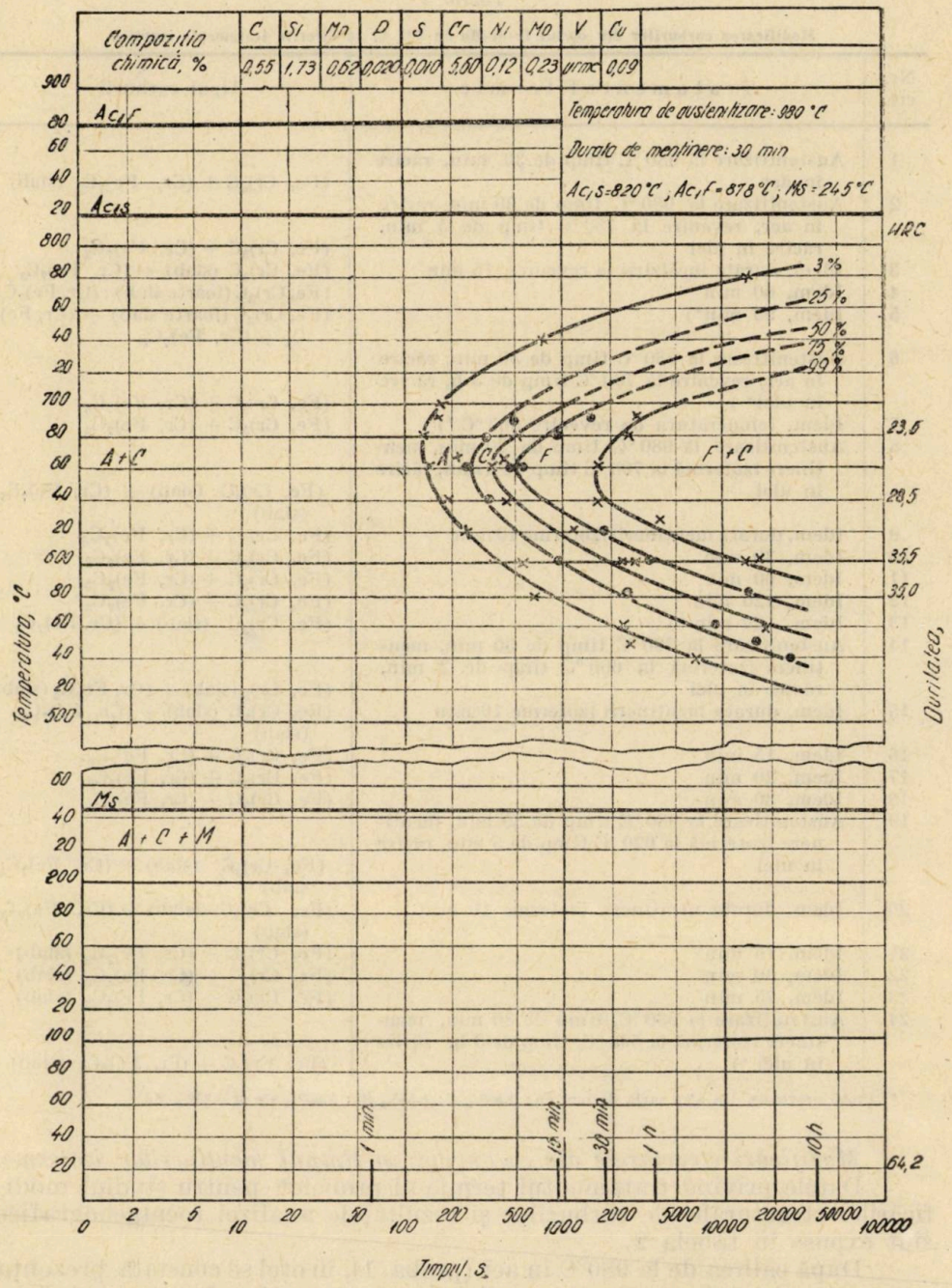


Fig. 3. — Diagrama transformării izoterme a austenitei în oțelul Cr-Si-Mo.

Tabela 2

Modificarea carburilor din oţelul Cr-Si-Mo cu 5% Cr la diferite tratamente termice

Nr. crt.	Tratamentul termic	Tipul carburii
1	Austenitizare la 980 °C timp de 30 min, răcire în aer	(Fe, $Cr)_3C$ + (Cr, $Fe)_7C_3$ (slab)
2	Austenitizare la 980 °C timp de 30 min, răcire în aer, revenire la 780 °C timp de 5 min, răcire în ulei	(Fe, $Cr)_3C$ + (Cr, $Fe)_7C_3$
3	Idem, durata încălzirii la revenire, 15 min	(Fe, $Cr)_3C$ (slab) + (Cr, $Fe)_7C_3$
4	Idem, 60 min	(Fe, $Cr)_3C$ (foarte slab) ; (Cr, $Fe)_7C_3$
5	Idem, 90 min*)	(Fe, $Cr)_3C$ (foarte slab) + (Cr, $Fe)_7C_3$ + (Cr, $Fe)_7C_3$
6	Austenitizare la 980 °C timp de 30 min, răcire în aer, revenire la 700 °C timp de 3 h, răcire în ulei*)	(Fe, $Cr)_3C$ + (Cr, $Fe)_7C_3$
7	Idem, temperatura de revenire 500 °C *)	(Fe, $Cr)_3C$ + (Cr, $Fe)_7C_3$
8	Austenitizare la 980 °C timp de 30 min, menţinere izotermă la 700 °C timp de 2 min, răcire în ulei	(Fe, $Cr)_3C$ (slab) + (Cr, $Fe)_7C_3$ (slab)
9	Idem, durara menţinerii izoterme 10 min	(Fe, $Cr)_3C$ + (Cr, $Fe)_7C_3$
10	Idem, 30 min	(Fe, $Cr)_3C$ + (Cr, $Fe)_7C_3$
11	Idem, 60 min	(Fe, $Cr)_3C$ + (Cr, $Fe)_7C_3$
12	Idem, 120 min	(Fe, $Cr)_3C$ + (Cr, $Fe)_7C_3$
13	Idem, 180 min *)	(Fe, $Cr)_3C$ (slab) + (Cr, $Fe)_7C_3$
14	Austenitizare la 980 °C timp de 30 min, menţinere izotermă la 660 °C timp de 2 min, răcire în ulei	(Fe, $Cr)_3$ (slab) + (Cr, Fe_7C_3 (slab)
15	Idem, durata menţinerii izoterme 10 min	(Fe, $Cr)_3C$ (slab) + (Cr, $Fe)_7C_3$ (slab)
16	Idem, 15 min	(Fe, $Cr)_3C$ + (Cr, $Fe)_7C_3$
17	Idem, 20 min	(Fe, $Cr)_3C$ + (Cr, $Fe)_7C_3$
18	Idem, 30 min	(Fe, $Cr)_3C$ + (Cr, $Fe)_7C_3$
19	Austenitizare la 980 °C timp de 30 min, menţinere izotermă la 620 °C timp de 5 min, răcire în ulei	(Fe, $Cr)_3C$ (slab) + (Cr, $Fe)_7C_3$ slab)
20	Idem, durata menţinerii izoterme 10 min	(Fe, $Cr)_3C$ (slab) + (Cr, $Fe)_7C_3$ (slab)
21	Idem, 15 min	(Fe, $Cr)_3C$ + (Cr, $Fe)_7C_3$ (slab)
22	Idem, 30 min	(Fe, $Cr)_3C$ + (Cr, $Fe)_7C_3$ (slab)
23	Idem, 75 min	(Fe, $Cr)_3C$ + (Cr, $Fe)_7C_3$ (slab)
24	Austenitizare la 980 °C, timp de 30 min, menţinere izotermă la 500 °C, timp de 3 h, răcire în ulei *)	(Fe, $Cr)_3C$ + (Cr, $Fe)_7C_3$ (slab)

*) Probe provenite din altă şarjă de oţel cu: 0.58% C; 1.58% Si; 5.65% Cr şi 0.35% Mo.

Modificări structurale ale carburilor în timpul menţinerilor izoterme. Datele privind tratamentul termic al probelor pentru studiul modificărilor structurale ale carburilor şi rezultatele analizei roentgenografice sînt expuse în tabela 2.

După călirea de la 980°C în aer (proba 1), în oţel se constată prezenţa cementitei şi, mult atenuată, a carburii exagonale (Cr, $Fe)_7$ C_3. Avînd în

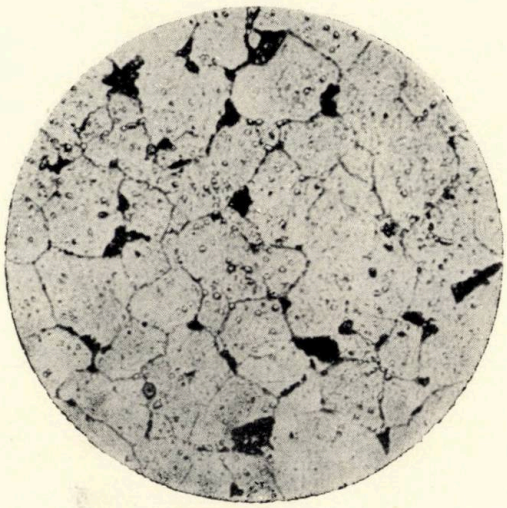


Fig. 4. — Micrografia probei austenitizate la 980°C — 30 min, menţinute la 680°C timp de 2 min şi răcite în apă. × 840.

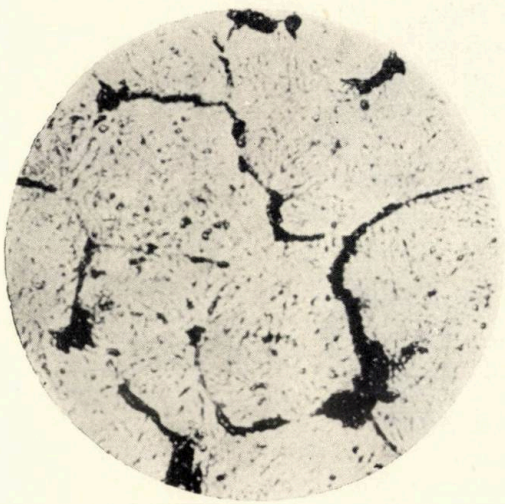


Fig. 5. — Micrografia probei austenitizate la 980°C — 30 min, menţinute la 660°C timp de 6 min şi 30 s şi răcite în apă. × 840.

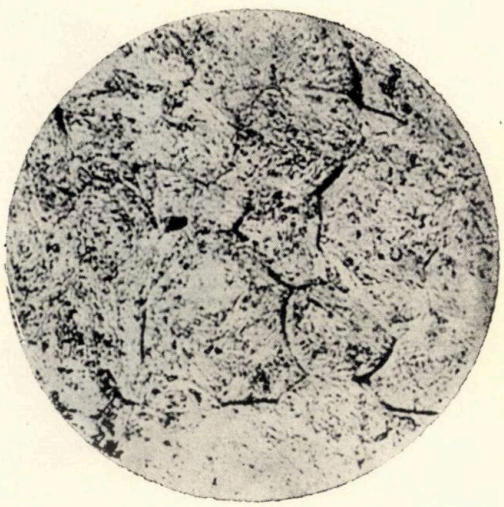


Fig. 6. — Micrografia probei austenitizate la 980°C — 30 min, menţinute la 580°C timp de 10 min şi răcite în apă. × 840.

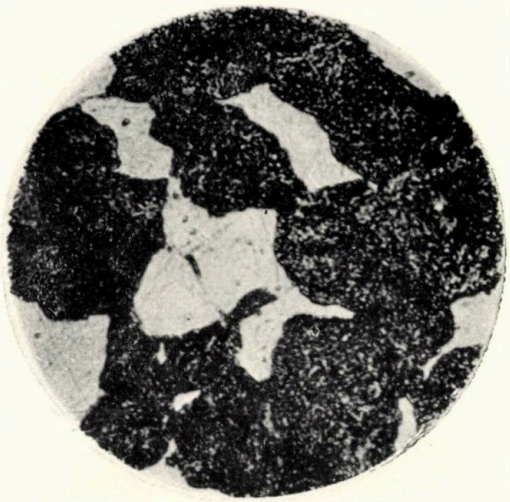


Fig. 7. — Micrografia probei austenitizate la 980 °C — 30 min, menţinute la 680 °C timp de 12 min şi răcite în apă. ×840.

Fig. 8. — Micrografia probei austenitizate la 980 °C - 30 min, menţinute la 580 °C timp de 10 min şi răcite în apă. ×840.

vedere datele analizei metalografice la temperatura camerei și la temperaturi înalte, cu privire la probele austenitizate la 980°C și călite în aer, precum și poziția intervalului A_1 (între 820 și 878°C), concludem că cementita a precipitat la răcire. Deoarece metalografic (optic) nu se observă formarea prealabilă la rosturile grăunților a acestei faze, este posibil ca ea să precipite în interiorul grăunților, pe alți pereți preexistenți.

Deci oțelul este hipereutectoid, depășind, probabil, cu puțin compoziția eutectoidă.

Carbura exagonală complexă provine, desigur, de la temperaturi înalte, la care nu toată cantitatea de carburi a trecut în soluție.

Procesele de difuziune, care au loc la revenire, schimbă continuu tabloul carburilor. După revenirea cu durata de 5 min la 780°C (proba 2), liniile corespunzătoare carburii $(Cr, Fe)_7 C_3$ devin relativ intense, pe cînd liniile cementitei nu-și modifică intensitatea. După revenirea de 15 min (proba 3), prezența cementitei este slab semnalată, iar după o oră foarte slab (proba 4). Foarte slab se constată cementita și în oțelul revenit timp de 90 min (proba 5). Deci în timpul menținerii la revenire au loc nu numai procese de precipitare a carbonului din soluția α, dar și modificarea cristalografică a carburii, cu trecerea treptată de la carbură simplă — cementită la carbură exagonală complexă $(Cr, Fe)_7C_3$. Datele acumulate nu ne permit să facem o apreciere asupra etapelor acestor procese, mai ales în legătură cu trecerea atomilor de crom din soluție în carburi. Este însă clarificat faptul că, pentru formarea carburii stabile (conform și cu [2], fig. 9), durata revenirii trebuie să fie minim de 60 min. După revenirea timp de 90 min se constată aceleași carburi (proba 5).

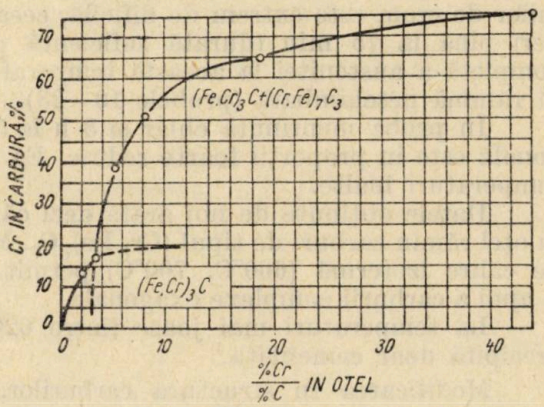


Fig. 9. — Influența raportului dintre crom și carbon în oțel asupra conținutului de carbon al carburilor din oțelurile cu 0,15 pînă la 0,8 % carbon și 1,3 pînă la 6,6 % crom [3].

Analiza carburilor separate din probe provenite din altă șarjă ne arată că, după revenire la 700°C timp de 3 h, în oțel se păstrează cementita aliată pe lîngă carbura complexă exagonală (proba 6). Aceeași situație s-a observat și după revenirea de 3 h la 500°C (proba 7).

În proba austenitizată la 980°C și menținută 2 min la 700°C (proba 8), se constată prezența slabă a carburii complexe de crom $(Cr, Fe)_7 C_3$, precum și a cementitei. Cementita a precipitat în cursul răcirii și menținerii, iar carbura exagonală, în proporții reduse, reprezintă carbura netrecută în soluție la temperatură înaltă (980°C). După menținerea de 10 min la 700°C (proba 9), liniile ambelor carburi sînt relativ intense, adică cantitatea lor a crescut sensibil. Aspectul liniilor carburilor nu se schimbă

după menținere pînă la 2 h la această temperatură (probele 10, 11 și 12). După menținerea de 3 h la 700°C, liniile cementitei devin slabe. Această evoluție indică mersul reacției de formare a carburii complexe $(Cr, Fe)_7 C_3$ pe seama cementitei aliate $(Fe, Cr)_3C$.

Călirea izotermă la 660°C conduce la rezultate similare cu cele constatate după călirea la 700°C (probele 14—18). La 620°C, difuziunea atomilor de crom este extrem de dificilă, ceea ce determină ca, după menținere pînă la 75 min (durată suficientă pentru transformarea izotermă completă a austenitei la această temperatură), cantitatea de $(Cr, Fe)_7 C_3$ să rămînă neschimbată (probele 19—23).

În proba menținută chiar și 3 h la 500°C, carbura complexă exagonală este în proporții foarte reduse. Ea este, desigur, un reziduu de la temperaturi înalte.

Datele obținute de noi arată deci că, după austenitizarea la 980°C, în oțel rămîn carburi de tipul $(Cr, Fe)_7 C_3$. Menținerile la temperaturi înalte de călire izotermă (660°C, 700°C) permit precipitarea cementitei aliate și apoi a carburii complexe exagonale.

La temperaturi mai joase (între 620 și 500°C), din soluția solidă precipită doar cementita.

Modificarea în structura carburilor, constatată de noi, confirmă punctul de vedere al lui M. E. Blanter [6], după care, în oțelul aliat, formarea carburii stabile este precedată de precipitarea carburii intermediare, nestabilă, cementita.

În timpul revenirii are loc reacția de înlocuire a cementitei cu carbura exagonală $(Cr, Fe)_7 C_3$, așa cum au constatat G. P. Contractor, E. G. Schempp și W. A. Morgan [7], precum și L. S. Lifșiț, N. A. Grinberg și E. G. Kurkumelli [8] în cazul unor oțeluri din aceeași familie cu 5% Cr.

Din cele de mai sus reiese că, după austenitizarea la 980°C, menținerea de cca. 2 h la 660—700°C nu este suficientă pentru terminarea reacției de formare a carburii stabile. Revenirea oțelului călit izoterm este în aceste condiții indicată, mai ales pentru materialul destinat să lucreze la temperaturi înalte.

La revenirea la 780°C este necesară o durată de cel puțin 1 h pentru realizarea într-o măsură înaintată a reacției de trecere a cementitei în $(Cr, Fe)_7 C_3$.

Influența temperaturii de austenitizare asupra transformării austenitei subrăcite. Pentru lămurirea acestei probleme, austenitizarea s-a făcut la următoarele temperaturi : 850 ; 900 ; 950 ; 980 și 1 050°C, timpul de menținere fiind de 30 min. Procedeele experimentale pentru obținerea datelor necesare s-au arătat în capitolul referitor la materialul și la metodica de cercetare. Aspectul microstructurilor formate la temperaturi înalte (între 850 și 1 100°C), fotografiate chiar la aceste temperaturi, se arată în figurile 10—13. Se observă rosturile grăunților de austenită și carburile nedizolvate. Cercetînd aceste micrografii, se poate deduce că mărimea grăuntelui austenitic se menține redusă pînă la 950°C (fig. 10 și 11).

După menținerea la 1 050°C, granulația este omogenă, însă relativ grosolană (punctaj 3—5, fig. 12).

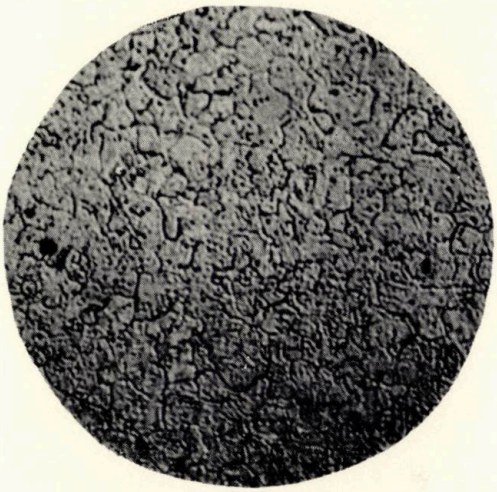


Fig. 10. — Micrografia probei încălzite 30 min la 850 °C. Foto la 850 °C. × 290.

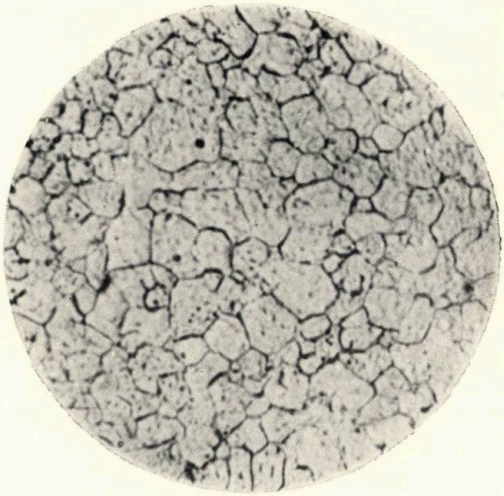


Fig. 11. — Micrografia probei încălzite 30 min la 950 °C. Foto la 950 °C. × 290.

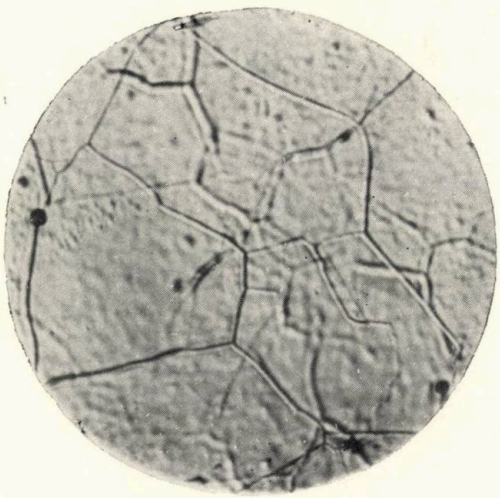


Fig. 12. — Micrografia probei încălzite 30 min la 1 050 °C. Foto la 1 050 °C. × 290.

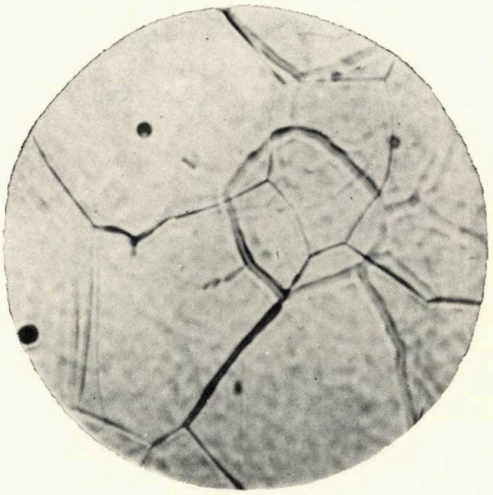


Fig. 13. — Micrografia probei încălzite 30 min la 1 100 °C. Foto la 1 100 °C. × 290.

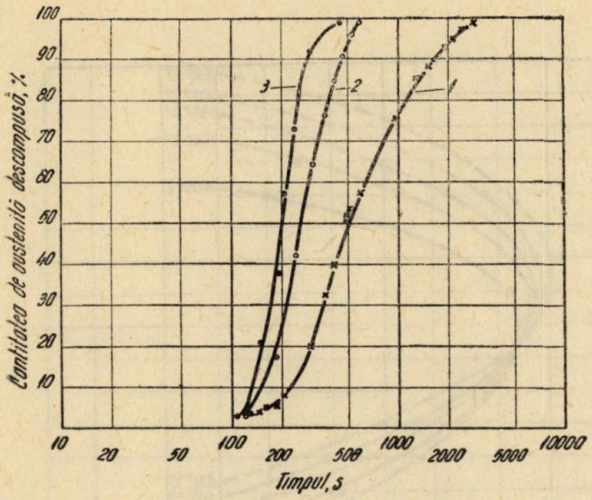


Fig. 14. — Curbele cinetice ale descompunerii austenitei subrăcite la 680 °C după austenitizarea de 30 min la : *1* — 980 °C ; *2* — 950 °C ; *3* — 900 °C.

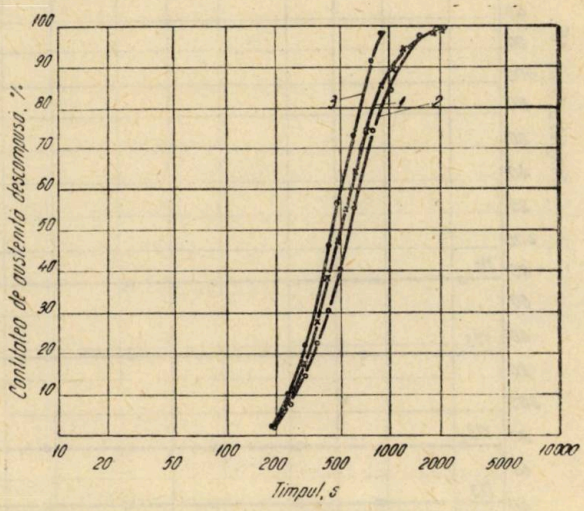


Fig. 15. — Curbele cinetice ale descompunerii austenitei subrăcite la 640 °C, după austenitizarea de 30 min la : *1* — 980 °C ; *2* — 950 °C ; *3* — 900 °C.

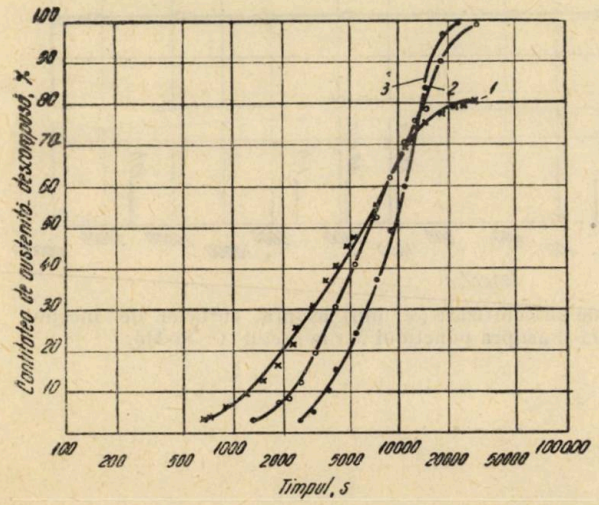


Fig. 16. — Curbele cinetice ale descompunerii austenitei subrăcite la 580 °C, după austenitizarea de 30 min la : *1* — 980 °C ; *2* — 950 °C ; *3* — 900 °C.

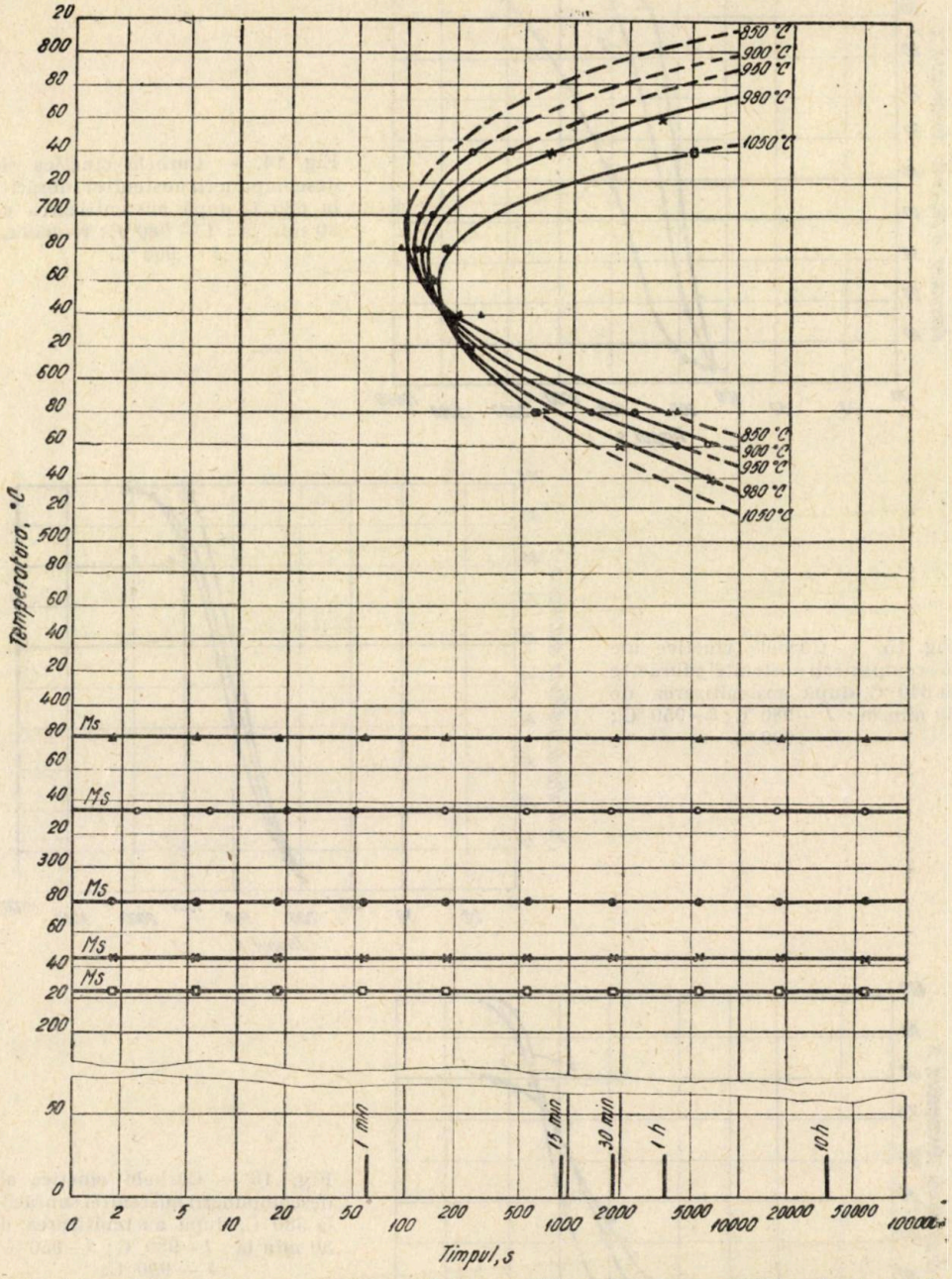


Fig. 17. — Influența temperaturii de austenitizare (30 min) asupra curbelor de început (3 %) de formare a perlitei și asupra punctului *Ms* la oțelul Cr-Si-Mo.

Studiul metalografic şi analiza roentgen a reziduurilor extrase electrolitic au arătat că la această temperatură carburile sînt complet dizolvate.

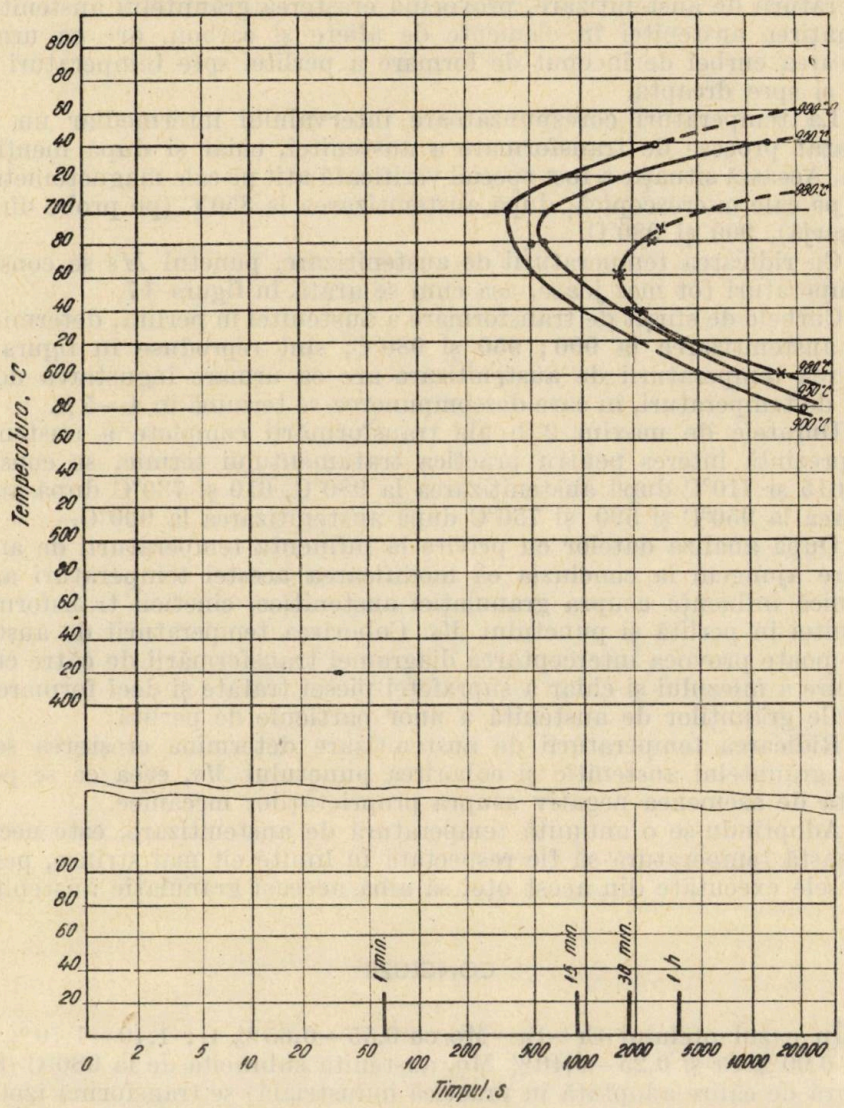


Fig. 18. — Influenţa temperaturii de austenitizare asupra curbelor de sfîrşit de formare a perlitei la oţelul Cr-Si-Mo.

Izotermele transformării la trei temperaturi (680 ; 640 şi 580°C) din intervalul perlitic, trasate pe baza datelor obţinute la termomagnetometru, se redau în figurile 14, 15 şi 16.

În figura 17 sînt reproduse curbele de început de formare a perlitei (3%) după austenitizarea la diferite temperaturi. Se observă că ridicarea temperaturii de austenitizare, provocînd creşterea grăuntelui austenitic şi îmbogăţirea austenitei în elemente de aliere şi carbon, are ca urmare deplasarea curbei de început de formare a perlitei spre temperaturi mai joase şi spre dreapta.

La temperaturi corespunzătoare intervalului intermediar nu s-au constatat procese de transformare a austenitei, chiar şi după menţineri de 8 h. Această situaţie a fost special verificată atît pe cale magnetometrică, cît şi pe cale microscopică, după austenitizarea la 850°C (pe probe dintr-o altă şarjă), 900 şi 980°C.

Cu ridicarea temperaturii de austenitizare, punctul *Ms* se constată la temperaturi tot mai joase, aşa cum se arată în figura 17.

Curbele de sfîrşit de transformare a austenitei în perlită, determinate după austenitizarea la 900; 950 şi 980°C, sînt reproduse în figura 18. Creşterea temperaturii de austenitizare are ca urmare îngustarea domeniului de temperaturi, în care descompunerea se termină în 4—5 h.

Duratele de maxim 2 h ale transformării complete a austenitei, care prezintă interes pentru practica tratamentului termic, se constată între 615 şi 710°C după austenitizarea la 980°C, 610 şi 730°C după austenitizarea la 950°C şi 590 şi 750°C după austenitizarea la 900°C.

După analiza datelor cu privire la influenţa temperaturii de austenitizare ajungem la concluzia că modificarea acestei temperaturi are o puternică influenţă asupra granulaţiei austenitice, cineticii transformării austenitei în perlită şi punctului *Ms*. Coborîrea temperaturii de austenitizare poate provoca interceptarea diagramei transformării de către curba de răcire a miezului şi chiar a suprafeţei piesei tratate şi deci formarea la rosturile grăunţilor de austenită a unor particule de perlită.

Ridicarea temperaturii de austenitizare determină creşterea sensibilă a grăuntelui austenitic şi coborîrea punctului *Ms*, ceea ce se poate reflecta de asemenea negativ asupra proprietăţilor mecanice.

Adoptîndu-se o anumită temperatură de austenitizare, este necesar ca această temperatură să fie respectată în limite cît mai strînse, pentru ca piesele executate din acest oţel să aibă aceeaşi granulaţie austenitică.

CONCLUZII

În cazul oţelului Cr—Si—Mo cu 0,55—0,65% C; 1,40—1,70% Si; 5,50—6,00% Cr şi 0,25—0,40% Mo, austenita subrăcită de la 980°C (temperatură de călire adoptată în practica industrială) se transformă izoterm doar în două intervale: perlitic şi martensitic. Austenita subrăcită la temperaturi între 500 şi 250°C nu se descompune nici după menţineri pînă la 8 h.

2. Formarea carburii stabile $(Cr, Fe)_7 C_3$ are loc prin procese de difuziune, care permit dezvoltarea reacţiei de trecere de la $(Fe, Cr)_3C$ la $(Cr, Fe)_7 C_3$. Menţinerile necesare pentru terminarea descompunerii austenitei la 660—700°C nu sînt suficiente pentru desăvîrşirea reacţiei de for-

mare a carburii stabile. La revenirea la 780°C a oțelului călit este necesară o menținere de cel puțin 1 h pentru realizarea într-o măsură înaintată a reacției de trecere a cementitei aliate în $(Cr, Fe)_7C_3$.

3. Modificarea temperaturii de austenitizare (mai ales între 950 și 1 050°C) influențează foarte mult atît granulația austenitică, perioadele de incubație și duratele proceselor de formare a perlitei, cît și poziția punctului *Ms*. Deci temperatura de austenitizare trebuie păstrată în limite cît mai strînse.

Primită la redacție la 15 aprilie 1964.

BIBLIOGRAFIE

1. E. HOUDREMONT, *Handbuch der Sonderstahlkunde*, vol. I, Düsseldorf, Springer Verlag, 1956, 627, 628.
2. L. COLOMBIER, J. HOCHMANN, *Aciers inoxidables, aciers réfractaires*, Paris, Ed. Dunod, 1955.
3. A. ROSE, W. PETER, Stahl und Eisen, **72**, 1063—1075 (1952).
4. А. А. ПОПОВ, А. А. ПОПОВА, *Изотермические и термокинетические диаграммы распада переохлажденного аустенита*, Машгиз, 1961, 62—63.
5. Н. М. ПОПОВА, *Карбидный анализ стали*, Оборонгиз, 1957.
6. И.С. УМАНСКИ, Б. Н. ФИНКЕЛЬШТЕЙН, М. Е. БЛАНТЕР, С. Т. КИШКИН, Н. С. ФАСТОВ, С. С. ГОРЕЛИК, *Физическое Металловедение*, Москва, Металлургиздат, 1959, 624—650.
7. G. P. CONTRACTOR, E. G. SCHEMPP, W. A. MORGAN, *Transactions of American Society for Metals*, **54**, 208—219 și 763—769 (1961).
8. Л. С. ЛИФШИЦ, Н. А. ГРИНВЕРГ, Е. Г. КУРКУМЕЛИ, *Металловедение и термическая обработка*, *3*, 12—15 (1963).

INFLUENȚA TRATAMENTULUI TERMOMECANIC LA TEMPERATURI SUPERIOARE (TTMTS) ASUPRA PROPRIETĂȚILOR MECANICE, MICROSTRUCTURII ȘI STRUCTURII CRISTALINE FINE ALE OȚELURILOR SILICIOASE

DE

NICOLAE SASSU

Obținerea oțelurilor de înaltă rezistență constituie una din sarcinile de bază ale metalurgiei fizice contemporane. Rezistența oțelurilor, în cristalul ideal, după cum se știe, este determinată de către forțele de legătură interatomice. În cristalul pur, prin lipsa oricăror imperfecțiuni în rețeaua cristalină, calculul teoretic arată o valoare extraordinar de mare a rezistenței. În metalele reale, defectele rețelei cristaline împiedică continuitatea legăturilor interatomice și de cîteva zeci de ori coboară rezistența metalului față de valoarea ei teoretică. Rezistența teoretică a fierului pur atinge, după cum se știe, valori mai mari de 1 000 kg/mm^2. Acad. G. V. Kurdiumov [1] arată că cauza rezistenței practice relativ joase în comparație cu cea teoretică constă în aceea că deformarea plastică și ruperea cristalelor reale neomogene și imperfecte are loc sub acțiunea forțelor exterioare prin participarea simultană numai a unei mici părți a atomilor.

Creșterea rezistenței metalului reclamă ridicarea gradului de participare simultană a legăturilor tuturor atomilor în acțiunea de opunere față de forțele exterioare. O asemenea creștere se poate realiza pe două căi : sau prin obținerea monocristalelor cu o structură perfect ideală, sau prin obținerea martensitei cu un înalt grad de dispersiune și o considerabilă rezistență la deformații în microdomenii.

Prima cale prezintă interes, însă realizarea ei practică este limitată, deoarece în prezent există posibilitatea obținerii numai a unor fire metalice foarte subțiri. În lucrarea sa, G. V. Kurdiumov [1] a arătat că rezis-

Publicat în „Rev. roum. des sci. techn. — Métallurgie", 1964, nr. 2.

St. cerc. metalurg., tom. 9. nr. 2, p. 161-177, București, 1964.

tența unor asemenea cristale de fier pur cu grosimea de cîțiva microni atinge 1 200—1 300 kg/mm^2.

În același timp, oțelurile reale folosite în industrie au o rezistență incomparabil mult mai joasă ; ea este de ordinul zecilor de ori mai joasă decît cea obținută la cristalele fierului pur. În legătură cu aceasta, problema oțelurilor cu rezistență superioară trebuie să ocupe un loc important în metalurgia aliajelor de fier. În prezent, oțelurile de construcție se întrebuințează cu indicatori ai rezistenței comparativ inferiori. Masa de bază a oțelului-carbon se întrebuințează cu limita de rezistență $\sigma_r = 35—75$ kg/mm^2, oțelul aliat cu $\sigma_r = 80—120$ kg/mm^2 și rar cu $\sigma_r = 120—180$ kg/mm^2 și numai în cazuri deosebite la compoziții complexe ale oțelului și prin aplicarea unui tratament special se ridică la $\sigma_r = 180—200$ kg/mm^2.

Rezultă astfel că enorme cantități de metal se folosesc cu rezistențe de zeci de ori mai mici față de potențialul lor posibil. Diversele fabricate din oțel se obțin astfel, în mod corespunzător, excesiv de grele și de voluminoase. De aceea obținerea oțelurilor cu rezistențe superioare prezintă un mare interes practic. Rezolvarea acestei probleme permite fabricarea pieselor de înaltă rezistență necesare în diferite ramuri ale tehnicii și în special în construcția de mașini. Pentru aceasta este necesară aplicarea unor noi metode de tratament termic care să ridice calitatea pieselor, printre care și a resoartelor și a arcurilor. Una din sarcinile importante o constituie atingerea unor caracteristici ridicate la rezistență și oboseală a oțelurilor de resoarte și arcuri cu o satisfăcătoare rezilientă.

După cum se știe, tratamentul termic al resoartelor și arcurilor în mod obișnuit constă dintr-o călire urmată de o revenire la 300—500°C în funcție de necesitățile caracteristice ce se impun acestor detalii de mașini. Totuși, proprietățile, obținute după aceste două operații de tratament termic nu satisfac toate necesitățile crescînde ce se impun resoartelor și arcurilor. De aceea, pentru obținerea oțelurilor de resoarte și arcuri cu proprietăți mecanice superioare este necesar a se cerceta și aplica noi procedee de tratament termic, mult mai eficace. Unul din aceste procedee îl constituie tratamentul termomecanic, care constă în combinarea deformării plastice a oțelului în stare austenitică cu călirea directă prin excluderea recristalizării structurii deformate. Tratamentul termomecanic asigură obținerea ridicată a rezistenței, rezilienței și afară de aceasta, se realizează o considerabilă creștere a durității. Particularitatea acestui nou procedeu constă în aceea că el face o legătură între prelucrarea metalelor prin presare și tratamentul termic. Prin aceasta se reunește influența acestor doi factori asupra structurii și proprietăților aliajelor metalice, se creează continuitatea fluxului tehnologic, întrucît după operația schimbării de formă urmează tratamentul termic și în sfîrșit, se rezolvă o importantă problemă economică de minimală pierdere de metal prin apropierea dimensiunilor produselor laminate sau matrițate de dimensiunile produselor gata, care dintr-o dată se obțin în stare tratate termic. Influența tratamentului termomecanic asupra proprietăților mecanice a fost studiată la o serie de oțeluri de construcție și de scule. Cercetări asemănătoare aplicate la resoarte și arcuri au fost

efectuate numai la cîteva mărci de oțel. Majoritatea cercetătorilor au studiat influența tratamentului termomecanic sau asupra caracteristicilor de rezistență, sau asupra rezilienței, sau exclusiv asupra schimbării structurii cristaline fine. Există un neînsemnat număr de cercetări în care s-a studiat problema influenței tratamentului termomecanic în mod simultan asupra caracteristicilor de rezistență, rezilienței, rezistenței la oboseală paralel cu schimbările microstructurii și structurii cristaline fine.

Cercetări pentru aplicarea noii metode de tratament termic (tratamentul termomecanic) prezintă un deosebit interes economic. În acest scop, în prezenta lucrare pentru cercetare a fost aleasă grupa oțelurilor silicioase pentru resoarte și arcuri. Analizînd forma simplă a semifabricatelor pentru resoarte și arcuri, precum și particularitățile procesului tehnologic de fabricație al lor, trebuie recunoscut că aplicarea tratamentului termomecanic la aceste produse are cele mai mari perspective, favorizînd introducerea în producție a acestui nou procedeu. În prezenta cercetare, deformația austenitei s-a realizat la temperaturi superioare punctului A_{c_3}. În aceste condiții efectuarea tratamentului termomecanic se ușurează considerabil din punct de vedere tehnologic și se creează condiții reale folosirii temperaturii de forjare sau laminare pentru efectuarea călirii. Pentru tratamentul termomecanic la temperaturi înalte se pot folosi procesele tehnologice de deformare plastică existente : laminarea, forjarea și altele. Rezistența la deformații plastice relativ joasă la temperaturi înalte permite să se conducă „ecruisarea" austenitei cu grade mari de deformare pe oricare din schemele de deformare alese.

Există posibilitatea de a aplica tratamentul termomecanic la oțeluri la care stabilitatea austenitei este mică (perioada de incubație), și în special se atinge o considerabilă rezistență la oțelurile obișnuite, fapt care conduce la lărgirea posibilităților lor de întrebuințare, înlocuind pe cele aliate. Aceste considerente au determinat direcția prezentei lucrări. Ea a avut drept scop să cerceteze eficacitatea tratamentului termomecanic în comparație cu tratamentul termic obișnuit și să stabilească regimuri de tratament termomecanic care să garanteze obținerea unor proprietăți mecanice superioare ; de asemenea să stabilească influența tratamentului termomecanic la temperaturi înalte asupra structurii oțelului și să determine pe cale roentgenostructurală schimbările ce au loc în structura cristalină fină a oțelurilor, spre a se putea trage concluzii asupra cauzelor care conduc la obținerea unor proprietăți mecanice superioare care nu pot fi atinse prin tratamentele termice obișnuite.

Compoziția chimică a oțelurilor folosite în cercetare este arătată în tabela 1. Elaborarea oțelului s-a făcut în cuptor cu inducție, folosindu-se materiale obișnuite. Turnarea metalului s-a făcut în lingouri cu greutatea de 10 kg. Lingourile au fost supuse forjării, obținîndu-se semifabricate cu dimensiunile de 20 × 20 × 100 mm. Deformarea plastică a semifabricatelor în stare austenitică s-a realizat la laminorul de laborator cu diametrul valțurilor de 155 mm și cu o viteză de laminare de 13,5 m/min. Temperatura de încălzire a semifabricatelor a fost pentru toate mărcile de oțel de 940—960°C. Timpul de laminare a fost de aproximativ 5 s. În majoritatea cazurilor, deformația la 50 și 70% s-a realizat dintr-o

Tabela 1

Compoziția chimică a oțelurilor cercetate

Denumirea convențională a oțelurilor	Numărul șarjei	Conținutul elementelor în %				
		C	Si	Mn	Cr	Ni
		GRUPA I				
A	958	0,48	2,20	0,87	0,20⩽	0,10
B	959	0,57	2,10	0,87	„	0,086
C	2 007	0,66	2,14	0,77	„	0,20⩽
		GRUPA II				
D	2 008	0,58	1,60	0,81	„	„
E	2 009	0,62	2,16	0,85	„	„
F	2 010	0,59	2,65	0,83	„	„
		GRUPA III				
G	2 181	0,45	1,37	0,90	„	„
H	2 213	0,50	1,41	0,80	„	„
I	2 273	0,53	1,42	0,89	„	„
		GRUPA IV				
J	2 359	0,49	0,99	0,80	„	„
K	2 215	0,47	1,34	0,81	„	„
L	2 360	0,50	1,71	0,82	„	„

singură trecere, iar deformarea la 85% din două treceri. După terminarea laminării, semifabricatele obținute au fost supuse imediat călirii. Grupa epruvetelor de control care n-au fost supuse tratamentului termomecanic (0% deformare) de asemenea au fost supuse călirii după încălzire la 950°C. După tratamentul termomecanic și revenire corespunzătoare, din semifabricate, la mașina de polizat s-au executat epruvete speciale (cu secțiunea de 2 × 4 și lungimea de 60 mm) pentru încercarea la tracțiune mecanică.

INFLUENȚA GRADULUI DE DEFORMARE ASUPRA REZISTENȚEI ȘI PLASTICITĂȚII OȚELULUI

Rezultatele încercărilor mecanice ale epruvetelor supuse tratamentului termomecanic la temperaturi înalte după diferite regimuri, precum și a epruvetelor supuse numai călirii și revenirii (0% deformare), au arătat (vezi fig. 1) că, prin creșterea gradului de deformare la laminare pînă la 50%, caracteristicile de rezistență și plasticitate cresc. După deformarea la 70%, în majoritatea cazurilor s-a obținut o scădere a rezistenței și plasticității, ceea ce poate fi pus în legătură cu posibilitatea formării unor aglomerări grosolane a defectelor rețelei cristaline între pachetele de alunecare, datorită unei deformări mari, realizate dintr-o singură trecere.

Caracteristici mult mai stabile ale rezistenței și plasticității s-au atins după deformarea la 50 sau 80% din două treceri.

Trebuie subliniat faptul că valorii ridicate a rezistenței îi corespunde și o mare plasticitate, și în special gîtuirea specifică crește în mod considerabil în comparație cu tratamentul termic obișnuit.

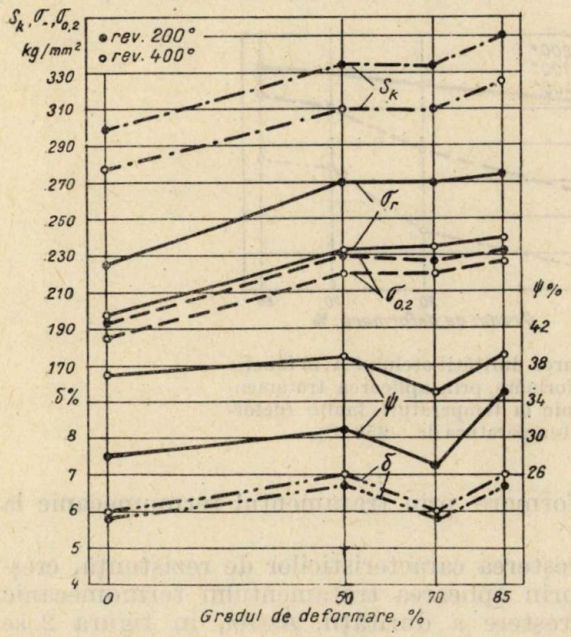


Fig. 1. — Influența gradului de deformare asupra proprietăților mecanice ale oțelului *E* prin aplicarea tratamentului termomecanic; deformare la temperatura de 950 °C, revenire la 200 și 400 °C, o oră.

Astfel după cum se vede în figura 1, prin deformarea la 50% toate caracteristicile mecanice cresc atît după revenirea la 200°, cît și după revenirea la 400°C. Limita de rezistență după o revenire la 200° C timp de o oră, atinge 270 kg/mm², limita de curgere condiționată ($\sigma_{0,2}$) — 235 kg/mm², iar limita de rezistență reală (S_k) atinge, în medie, 340kg/mm². Caracteristicile de plasticitate de asemenea cresc. Gîtuirea specifică (ψ) crește de la 28 (0% grad de deformare) pînă la 31%, iar alungirea specifică de la 6 pînă la 7%. Cu creșterea gradului de deformare pînă la 70%, caracteristicile mecanice σ_r, $\sigma_{0,2}$ și S_k nu cresc, ci se mențin practic la același nivel, pe cînd caracteristicile plasticității coboară, datorită cauzelor sus-menționate. Astfel gîtuirea specifică cade de la 31% (deformat 50%) pînă la 25%, iar alungirea specifică de la 7 la 6%.

La un grad de deformare de 85% (din două treceri), din nou toate proprietățile mecanice cresc, atingîndu-se cele mai înalte valori. După revenire la 200° au fost obținute valori ale limitei de rezistență σ_r = 274—280 kg/mm², S_k = 364 kg/mm² și, în medie, $\sigma_{0,2}$ = 235 kg/mm², prin menținerea unei plasticități ridicate ψ = 35% și δ = 7%.

Limita de rezistență a oțelului *E* după tratamentul termomecanic la temperaturi înalte a crescut cu 50—60 kg/mm² în comparație cu tratamentul termic obișnuit, iar limita de curgere condiționată cu 35—40 kg/mm² și limita de rezistență reală cu 50—60 kg/mm².

În lucrarea noastră, studiul influenței gradului de deformare plastică prin aplicarea tratamentului termomecanic la temperaturi înalte a fost efectuat asupra a 12 mărci de oțeluri (tabela 1).

Toate oțelurile grupelor indicate au fost supuse tratamentului termomecanic la temperaturi înalte cu deformare 50; 70 și 85% (din

două treceri) şi revenire la temperaturile de 200; 300 şi 400°C. Astfel, prin efectuarea unui volum considerabil de experienţe s-a observat că caracterul schimbării proprietăţilor mecanice în funcţie de gradul de deformare este analog. Datele prezentate arată posibilitatea unei creşteri considerabile a proprietăţilor mecanice ale oţelurilor de resoarte şi arcuri,

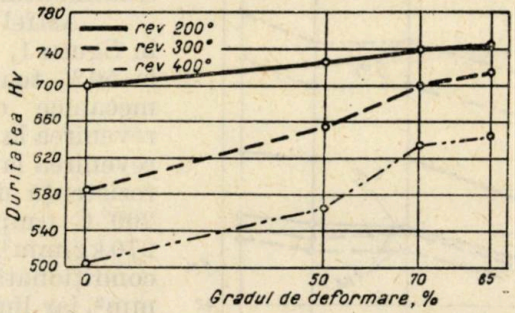


Fig. 2. — Schimbarea durităţii oţelului *A*, în funcţie de gradul de deformare, prin aplicarea tratamentului termomecanic la temperaturi înalte (deformare la temperatura de —950 °C).

cu creşterea gradului de deformare prin tratamentul termomecanic la temperaturi înalte.

Duritatea. În afară de creşterea caracteristicilor de rezistenţă, creşterea gradului de deformare prin aplicarea tratamentului termomecanic conduce la o considerabilă creştere a durităţii. Astfel, în figura 2 se arată schimbarea durităţii oţelului în funcţie de creşterea gradului de deformare. După cum se vede, cu creşterea gradului de deformare 0; 50; 70 şi 85%, duritatea creşte continuu după toate temperaturile de revenire, 200; 300 şi 400°C. Astfel, de exemplu, dacă după 0% deformare (revenire 300°C timp de 1 oră) duritatea este egală, în medie, cu 584 H_v, atunci la o deformare de 50% creşte la 655 H_v, iar la 70% atinge 701 H_v; creşterea mai departe a gradului de deformare pînă la 85% ridică duritatea pînă la 713 H_v. După cum se vede, cu creşterea gradului de deformare de la 70 la 85% duritatea creşte neînsemnat la toate temperaturile de revenire. Creşterea durităţii oţelului prin creşterea gradului de deformare la tratamentul termomecanic este condiţionată, după cîte se pare, de gradul de dispersiune al structurii.

INFLUENŢA TEMPERATURII DE DEFORMARE PLASTICĂ ASUPRA EFECTULUI TRATAMENTULUI TERMOMECANIC

Proprietăţile mecanice sînt determinate într-o măsură considerabilă de temperatura de deformare plastică. Influenţa temperaturii de deformare plastică asupra efectului tratamentului termomecanic a fost de-

terminată la o serie de oțeluri, printre care și la oțelul *E*. Astfel, semifabricatele oțelului *E* (avînd dimensiunile 20 × 20 × 100 mm) au fost încălzite pînă la 850; 950 și 1 050°C, cu o menținere la aceste temperaturi de 20 min, apoi s-au supus laminării cu o deformare de 85% din două treceri și ulterioară călire în apă. Rezultatele încercărilor la tracțiune ale oțelului *E* sînt reprezentate în graficul din figura 3.

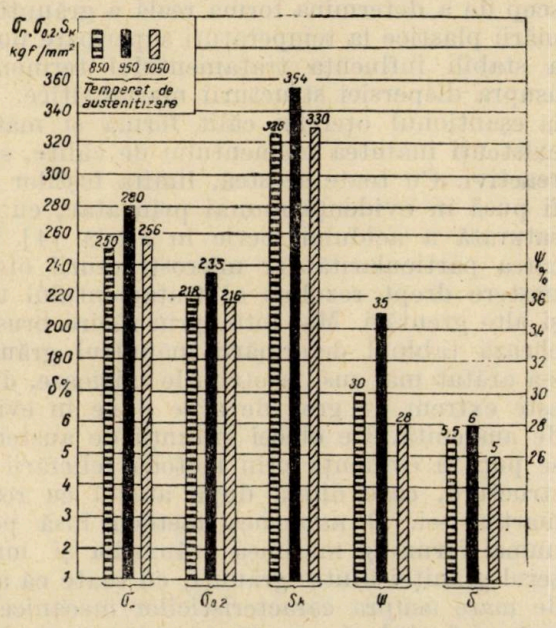


Fig. 3. — Dependența proprietăților mecanice ale oțelului *E* față de temperatura de austenitizare după tratamentul termomecanic: deformare 85%, călire, revenire la 200 °C, o oră.

Graficul prezentat ilustrează în mod clar că efectul tratamentului termomecanic este determinat de temperatura de austenitizare. Cu creșterea temperaturii de austenitizare de la 850 la 950°C, proprietățile mecanice cresc, atingînd maximum la 950°C, iar la temperaturi superioare de 950°C efectul tratamentului termomecanic din nou se micșorează. S-a stabilit că limita de rezistență (σ_r) crește cu ridicarea temperaturii de austenitizare. Astfel, limita de rezistență egală cu 244—253 kg/mm² la temperatura de austenitizare de 850°C crește și valoarea ei maximă se atinge la temperatura de austenitizare de 950°C, și anume 274— 280 kg/mm². La temperaturi superioare de 950°C limita de rezistență din nou se micșorează pînă la 252—260 kg/mm². Rezultate asemănătoare au fost obținute și pentru limita de curgere condiționată ($\sigma_{0,2}$), ca și pentru limita de rezistență reală (S_k), care ating cea mai mare valoare prin deformarea oțelului la 950°C. De asemenea caracteristicile plasticității (ψ și δ) ating maximum tot după austenitizarea și deformarea oțelului la 950°C.

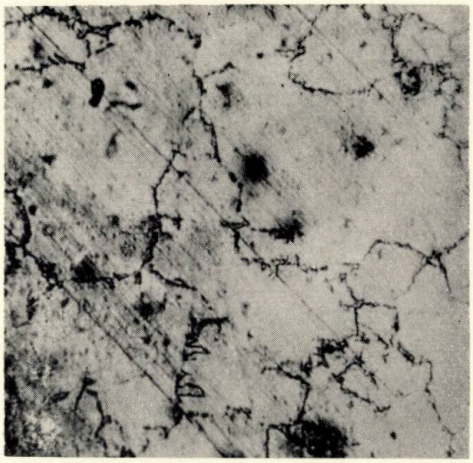
Apare deci în mod evident că depășirea temperaturii favorizează creșterea grăunților de austenită și provoacă scăderea rezistenței. De asemenea un rol important îl are și recristalizarea.

În lucrările [2] și [3] a fost stabilită influența negativă a recristalizării austenitei deformate (cu creșterea temperaturii de austenitizare) asupra efectului tratamentului termomecanic, confirmată de asemenea și de experiențele noastre. Astfel, din experiențe rezultă că există o temperatură optimă de austenitizare la care se obțin cele mai ridicate proprietăți mecanice. Această temperatură pentru oțelul respectiv este de 950°C.

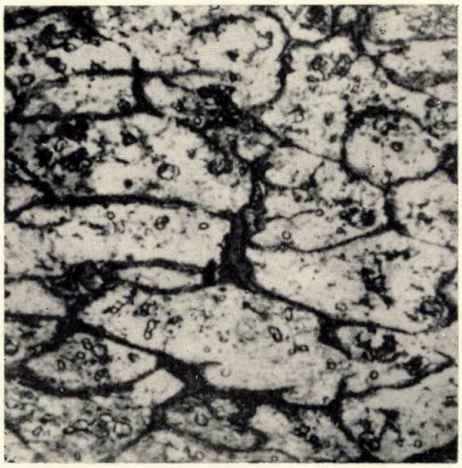
INFLUENȚA GRADULUI DE DEFORMARE ASUPRA MICROSTRUCTURII OȚELULUI

Cercetările efectuate asupra microstructurii oțelului au avut drept scop de a determina forma reală a grăunților de austenită, supusă deformării plastice la temperaturi superioare punctului A_{c_3} și de asemenea de a stabili influența tratamentului termomecanic la temperaturi înalte asupra dispersiei structurii martensitice. Pentru a scoate în evidență la eșantionul oțelului călit forma și mărimea grăunților de austenită existenți înaintea momentului de călire, s-a încercat o serie întreagă de reactivi. Cu toate acestea, limita foștilor grăunți de austenită a putut fi pusă în evidență numai prin atac, cu un reactiv special de soluție saturată a acidului picric în xilolă [4]. În afară de aceasta, la cercetarea particularităților microstructurii oțelurilor silicioase care au luat naștere drept rezultat al tratamentului termomecanic, s-au întîmpinat și alte greutăți. Mai întîi, prin răcire bruscă, formarea martensitei maschează tabloul deformării înăuntrul grăuntelui de austenită. Așa cum s-a arătat mai sus, la oțelurile silicioase, după tratamentul termomecanic este extrem de greu de a se pune în evidență limitele foștilor grăunți de austenită. De obicei grăunții de austenită la oțelurile de construcție se pun în evidență prin metoda reliefării contururilor printr-o rețea de structură, care diferă după atacul cu reactivi de structura de bază a martensitei. O asemenea metodă însă permite a se pune în evidență numai forma și mărimea grăunților și nimic nu vorbește despre caracterul graniței dintre grăunți, cu toate că aceasta are un rol extraordinar de mare asupra caracteristicilor mecanice ale oțelului (nu se mai socotește și faptul că această metodă este în legătură cu reîncălzirea oțelului deasupra punctelor lui critice). De aceea, în lucrarea noastră pentru studierea microstructurii oțelurilor, după diferite regimuri de tratament, s-a folosit metoda de punere în evidență a granițelor grăunților de austenită prin atac cu un reactiv special. Această metodă permite, așa cum se va arăta mai jos, să se scoată în evidență cîteva particularități ale oțelului supus tratamentului termomecanic. S-a stabilit că structura epruvetelor supuse tratamentului obișnuit se deosebește de structura epruvetelor supuse tratamentului termomecanic. Deosebirea constă atît în forma grăunților de austenită, cît și în caracterul graniței grăunților. Structura cu grăunți de austenită echiaxiali, care se obține după călirea obișnuită, se schimbă sub acțiunea tratamentului termomecanic la temperaturi înalte și, drept rezultat, grăuntele de austenită capătă o formă alungită (fig. 4).

În funcție de direcția de laminare, forma și dimensiunea grăunților de austenită în diferite secțiuni sînt diferite (fig. 5 și 6). Analiza metalografică (oțelul *E*) a arătat că o dată cu creșterea gradului de deformare (de la 0 la 85% la 950°C) se micșorează în mod considerabil mărimea grăunților de austenită (fig. 4) și, de asemenea, structura martensitei se obține mult mai dispersă (fig. 7 și 8).

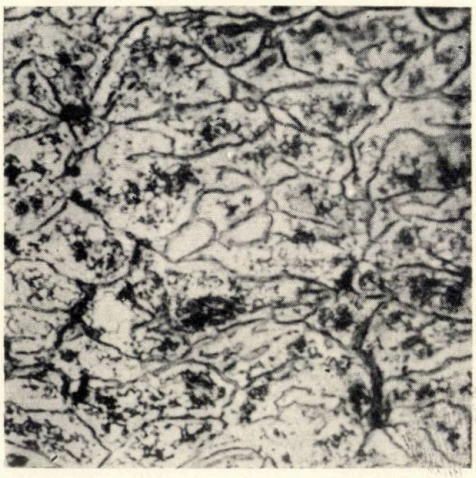


a



b

c



d

Fig. 4. — Mărimea grăuntelui de austenită a oțelului *E* în funcție de gradul de deformare prin laminare : încălzire la 950 °C, deformare, călire, revenire la 200 °C, o oră ; × 450 : *a* — deformare 0 % ; *b* — deformare 50 % ; *c* — deformare 70 % ; *d* — deformare 85 % (două treceri).

Cercetarea metalografică a arătat de asemenea că oțelul după tratamentul termomecanic are o pronunțată structură lamelară, deosebindu-se în mod radical de structura după tratamentul obișnuit. Astfel, după un atac îndelungat (24 de ore cu acid picric în xilol), șliful oțe-

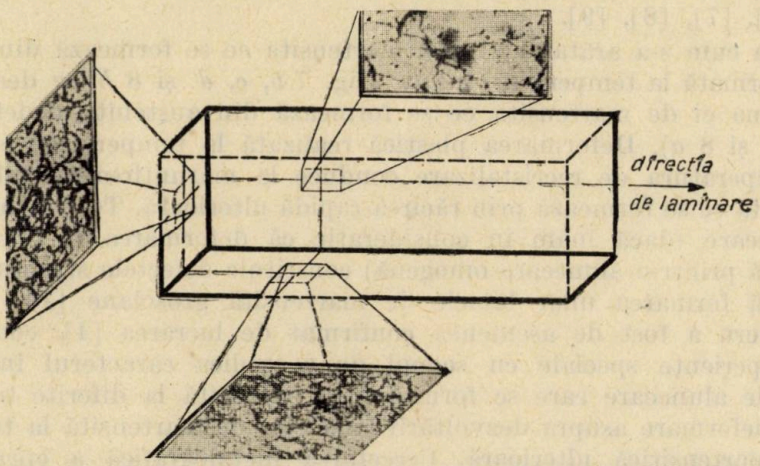


Fig. 5. — Mărimea grăunților de austenită ai oțelului *F* în diferite secțiuni ale semifabricatului după tratamentul termomecanic; ×450: încălzire până la 950 °C, deformare 70% (o singură trecere), călire, revenire 200°C, o oră.

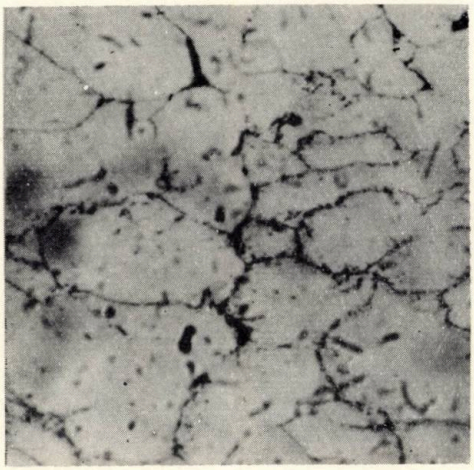
lului *J* supus tratamentului termomecanic la temperaturi înalte, după o deformare de 85% din două treceri, prezintă o structură lamelară orientată în sensul laminării. După cîte se pare, o asemenea structură este determinată de mișcarea pachetelor de alunecare în sensul de laminare ca o consecință a gradului de deformare ridicat (fig. 9).

O altă particularitate a structurii după tratamentul termomecanic la temperaturi înalte constă în deformarea marginii grăunților de austenită; astfel, după tratamentul termomecanic al oțelului *A* cu o deformare de 85%, se observă că marginea grăunților capătă o formă zimțată (fig. 10). După datele din literatură [4], caracterul zimțurilor poate fi diferit, în funcție de temperatura și gradul de deformare și, de asemenea, după cîte se pare, de proprietățile metalului însuși. Trebuie amintit că o zimțare asemănătoare a marginii grăunților a fost observată și în lucrarea [5] la oțelul austenitic după laminare la 900—1 100°C cu o deformare de aproximativ 30%. Autorii lucrării sus-amintite au ajuns la concluzia că micșorarea fragilității oțelului după TTMTS poate fi în legătură cu mecanismul deformării plastice și zimțării graniței grăunților deformați, mărindu-se extensiunea graniței intergrăunților, împiedicînd ruperea pe marginea grăunților. Zimțarea graniței grăunților se caracterizează prin perioadă și amplitudine de aproximativ 10—15 microni [6].

În lucrarea noastră, liniile de alunecare după deformare înăuntrul grăunților de austenită (prin atac cu o soluție saturată a acidului picric în xilol) nu s-a reușit să se pună în evidență. Lipsa liniilor de alunecare după deformare la temperaturi înalte a fost menționată într-o serie de lucrări la metale pure și aliaje, care nu suferă faze de transformare [5], [7], [8], [9].

Așa cum s-a arătat mai sus, martensita ce se formează din austenita deformată la temperaturi înalte (fig. 7 *b*, *c*, *d* și 8 *b*) se deosebește prin forma ei de martensita ce se formează din austenita nedeformată (fig. 7 *a* și 8 *a*). Deformarea plastică realizată la temperaturi ce depășesc temperatura de recristalizare conduce la mărunțirea cristalelor de martensită ce se formează prin răcirea rapidă ulterioară. Totuși, nu liniile de alunecare (dacă luăm în considerație că deformarea în grăunte se realizează printr-o alunecare omogenă) constituie defectele structurii care împiedică formarea unor lamele de martensită grosolane [10] —[11]. Acest lucru a fost de asemenea confirmat de lucrarea [4], consacrată unor experiențe speciale cu scopul de a explica caracterul influenței liniilor de alunecare care se formează în austenită la diferite temperaturi de deformare asupra dezvoltării lamelelor de martensită la transformarea martensitică ulterioară. Cercetarea metalografică a epruvetelor lucrării sus-menționate [4] a arătat că liniile de alunecare ce se formează în grăunții de austenită la diferite temperaturi de deformare influențează în mod diferit asupra dezvoltării lamelelor de martensită în procesul lor de creștere. Liniile de alunecare care se formează ca un rezultat al laminării la temperatura camerei „frînează" asupra dezvoltării lamelelor de martensită, pe cînd liniile de alunecare care se formează drept rezultat al deformării la 700°C nu au asemenea acțiune de frînare, lamelele de martensită intersectînd liber liniile de alunecare. Cu creșterea temperaturii de deformare, liniile de alunecare vizibile devin în mod considerabil mai puține, și ele de asemenea nu reprezintă bariere pentru dezvoltarea lamelelor de martensită în procesul lor de creștere. Astfel, din lucrare s-a tras concluzia că alte defecte ale structurii, diferite de liniile de alunecare, conduc la mărunțirea cristalelor de martensită ce se formează din austenita deformată la temperaturi înalte. Se poate presupune că asemenea defecte constituie granițele subgrăunților, a căror formare, după cum se pare, este posibilă în condițiile tratamentului termomecanic [4]. Presupunerile sus-menționate și-au găsit reflectare în lucrarea noastră. Astfel, după un atac puternic cu o soluție de acid picric în xilol s-a reușit să se pună în evidență subgrăunții înăuntrul cristalului de austenită la oțelul *E*, supus tratamentului termomecanic la temperaturi înalte după o deformare de 70% dintr-o singură trecere (fig. 4 *c* și fig. 11).

Astfel, tratamentul termomecanic al oțelurilor silicoase pentru arcuri conduce la importante schimbări de structură care se pun în



a

b

c

Fig. 6. — Mărimea grăunţilor de austenită ai oţelului *F* în diferite secţiuni ale semifabricatului după tratamentul termomecanic, ×450 : încălzire pînă la 950 °C, deformare 70% (o singură trecere), călire, revenire 200 °C, o oră :
a — vedere de sus ; *b* — laterală ; *c* — transversală (faţă de direcţia de laminare, vezi fig. 5).

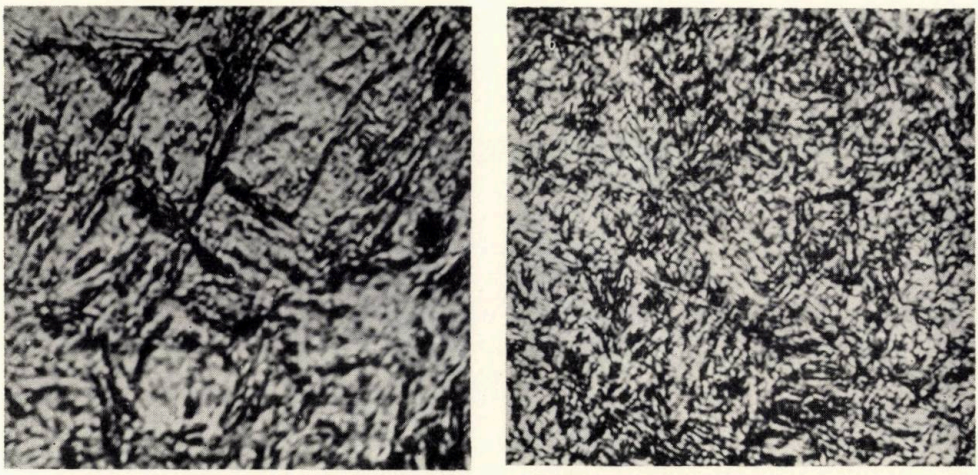
a

b

c

d

Fig. 7. — Microstructura oțelului *E* după tratamentul termomecanic la temperaturi înalte; încălzire pînă la 950 °C, deformare, călire, revenire la 200 °C, o oră; ×450: *a* — deformare 0%; *b* — 50%; *c* — 70%; *d* — 85% (două treceri).



a *b*

Fig. 8. — Microstructura oțelului *E*; ×2 000: *a* — călire la 950 °C în apă; *b* — încălzire pînă la 950°C, deformare 50 %, călire, revenire la 200 °C, o oră.

Fig. 9. — Microstructura oțelului *J* după tratamentul termomecanic la temperaturi înalte; încălzire pînă la 950°C, deformare 85 % (două treceri), călire, revenire 200 °C, o oră; ×450.

Fig. 10. — Microstructura oțelului *A* după tratamentul termomecanic la temperaturi înalte; încălzire pînă la 950°C, deformarea 85% (două treceri), călire, revenire la 200 °C, o oră; × 450.

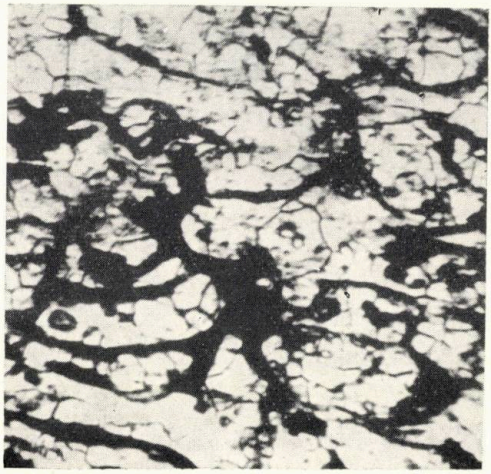


Fig. 11. — Microstructura oțelului *E* după tratamentul termomecanic la temperaturi înalte; încălzire pînă la 950°C, deformare 70%, călire, revenire 200°C, o oră; × 450.

evidență pe cale metalografică și care constau în obținerea martensitei cu un înalt grad de dispersie, formată din austenita deformată, precum și zimțarea graniței grăunților și de asemenea prezența structurii lamelare.

INFLUENȚA GRADULUI DE DEFORMARE ASUPRA SCHIMBĂRII STRUCTURII CRISTALINE FINE A OȚELULUI

Studiul paralel al influenței gradului de deformare asupra proprietăților mecanice precum și asupra schimbării structurii cristaline fine dă posibilitatea să se analizeze eficacitatea lui după tratamentul termomecanic. Problema privind starea rețelei cristaline a interesat de mult pe cercetători, deoarece ea este în legătură cu problemele de rezistență a metalelor. O serie de cercetări [1], [2], [12], [13] au arătat că durificarea aliajelor de fier prin deformare plastică și ca un rezultat al transformării martensitice este însoțită totdeauna de o mare mărunțire a domeniului coerent de dispersie (blocurilor).

Bregg, cercetînd dependența limitei de rezistență a cîtorva metale față de dimensiunile blocurilor „de mozaic", a ajuns la concluzia că între aceste mărimi există o legătură invers proporțională [14].

A. H. Kotrell, în lucrarea sa [21], arată că prin prezența unui număr determinat de dislocații în cristale și printr-o corespunzătoare repartizare a lor are loc o puternică durificare, deoarece se creează obstacole pentru deplasările interatomice în cristale. Alte lucrări privind studiul influenței tratamentului termomecanic, constînd dintr-o deformare lentă la cald prin întindere, de asemenea au arătat că, o dată cu creșterea cantității (densității) dislocației în cristale, viteza și mărimea deformării se micșorează considerabil [22]. Aceasta arată rolul dislocației în procesul creșterii rezistenței la deformarea plastică. De aceea creșterea proprietăților mecanice ce s-a observat cu creșterea gradului de deformare după tratamentul termomecanic, după cîte se pare, este în legătură cu schimbările structurii cristaline fine a oțelului. În acest scop, în lucrarea noastră s-a determinat schimbarea valorilor domeniului coerent de dispersiune (blocurilor), microtensiunilor și densitatea defectelor rețelei cristaline (dislocației) în funcție de creșterea gradului de deformare, după tratamentul termomecanic. De asemenea elementele structurii cristaline fine au fost determinate și după tratamentul termic obișnuit (0% deformare).

Pentru cercetarea roentgen, probele necesare au fost tăiate (cu piatră abrazivă) din semifabricatul supus tratamentului termomecanic. După tăierea probelor a urmat rectificare și apoi șlefuirea (cu hîrtie șmirghel), după care prin atac cu un reactiv s-a îndepărtat stratul ecruisat (prin rectificare și șlefuire) de 0,2—0,3 mm. Obținerea roentgenogramei s-a realizat prin rotirea probelor la instalația de ionizare YPC-50-I, cu înregistrare automată a intensității, în radiație de $Fe_{k\alpha}$. S-a determinat mărimea fizică a liniei (110) și (211), s-a calculat

valoarea domeniului coerent de dispersiune (blocurilor), microtensiunile sau tensiunile de gradul II [15] şi s-a făcut evaluarea (pe bază de calcul) a densităţii defectelor reţelei cristaline (dislocaţiei) [16, 17]. Pentru micşorarea greşelilor de calcul, expunerea probelor s-a făcut întrebuinţîndu-se unul şi acelaşi etalon, revenit la temperatura de 680°C timp de 8 ore. Pentru determinarea valorilor tensiunilor de gradul II şi mărimii blocurilor prin metoda aproximaţiei, s-au introdus următoarele însemnări:

β — mărimea fizică adevărată a liniei probei de cercetat;
n — partea din mărimea fizică adevărată a liniei, provocată de tensiunile de gradul II;
m — partea din mărimea fizică adevărată a liniei provocată de gradul de dispersiune al blocurilor;
$\frac{\Delta a}{a}$ — tensiunile de gradul II;
D — mărimea blocurilor de mozaic;
ρ — densitatea defectelor reţelei cristaline (dislocaţiei);
ν — unghiul de reflexie;
λ — lungimea de undă.

Mărimea adevărată a liniei β, calculată după metoda indicată mai sus [15], dă posibilitatea să se determine structura cristalină fină a metalului cercetat. Pentru separarea efectelor de dispersiune (D) şi microtensiunilor $\frac{\Delta a}{a}$ s-a folosit dependenţa lor diferită faţă de unghiul ν. Mărimea liniei cauzată de dispersiunea blocurilor este proporţională cu secanta unghiului de reflexie ν, iar mărimea liniei cauzată de microtensiuni este proporţională cu tangenta acestui unghi. Astfel pe baza formulelor:

$$D = \frac{0{,}94\ \lambda}{m_1 \cos \nu_1} \quad \text{şi} \quad \frac{\Delta a}{a} = \frac{n_2}{4 \operatorname{tg} \nu_2}$$

se determină D şi $\frac{\Delta a}{a}$. Indicii 1 şi 2 arată că n şi m se referă corespunzător la liniile (110) şi (211). Rezultatele calculelor sînt arătate în tabela 2. În lucrare s-a determinat de asemenea densitatea defectelor reţelei crista-

Tabela 2

Rezultatele cercetării structurii cristaline fine a oţelului E supus tratamentului termomecanic la temperaturi superioare

Denumirea convenţională a oţelului	Gradul de deformare (%)	Temperatura de revenire (°C)	Conţinutul elementelor în %			$\beta 1 \cdot 10^{-3}$ rad.	$\beta 2 \cdot 10^{-3}$ rad.	$D \cdot 10^{-6}$ cm	$\frac{\Delta a}{a} \cdot 10^{-3}$ rad.	$\rho \cdot 10^{11}$ cm²/cm³
			C	Si	Mn					
	0					8,50	20,30	7,14	2,60	1,45
E	50					15,70	34,20	2,44	3,26	4,93
	70	200	0,62	2,16	0,85	16,50	36,00	2,34	3,42	5,44
	85					17,40	37,50	2,05	3,44	6,10

line (dislocației). Ca etalon s-a folosit o probă recoaptă a oțelului de cercetat (recoacerea la temperatura de 680°C, timp de 8 ore). Prezentarea rezultatelor sub formă de densitate a defectelor are superioritate, deoarece alegerea etalonului influențează numai asupra valorii absolute a densității defectelor rețelei cristaline și aproape nu influențează asupra alurei curbelor densității defectelor în funcție de regimul de tratament [18]. Valoarea densității defectelor rețelei cristaline poate fi calculată după formula:

$$\rho = \frac{K}{Fb^2}\beta^2,$$

în care

ρ este densitatea defectelor rețelei cristaline;
b — vector Biurghers;
F — factor depinzînd de micșorarea energiei de elasticitate a dislocației unitare în interacțiune cu cîmpurile de tensiuni în cristale;
K — coeficient depinzînd de modulul de elasticitate și forfecare, caracterul de repartizare al dislocației și de mărimea cristalelor.

La alegerea coeficienților s-au admis o serie de ipoteze, de exemplu că $F = 1$, adică lipsește interacțiunea dislocației. Astfel, ca model de dislocație a structurii s-a ales rețeaua în care la fiecare margine a blocurilor corespunde o dislocație. Valoarea K, după calculele teoretice, este aproximativ 15 [16], [17]. Vectorul Biurghers pentru planul (110) este de aproximativ $2{,}5 \cdot 10^{-8}$cm. Dacă introducem aceste valori, obținem

$$\rho = 0{,}2\ \beta^2 \cdot 10^{11}.$$

Valoarea densității dislocației este mai ușor a o prezenta în dimensiunea cm^2/cm^3, adică sub formă de suprafață a porțiunilor cu defecte structurale (de exemplu porțiunile marginii cristalelor cu o structură ideală) supra unitatea de volum a cristalului.

În figura 12 și tabela 2 sînt prezentate datele privind mărimea fizică adevărată a liniei (110) și (211) a roentgenogramei de la epruvete călite la martensită la temperatura camerei, care au fost supuse deformării la 0; 50; 70 și 85% și revenirii la 200°C timp de o oră. Tot aici este dată valoarea ten-

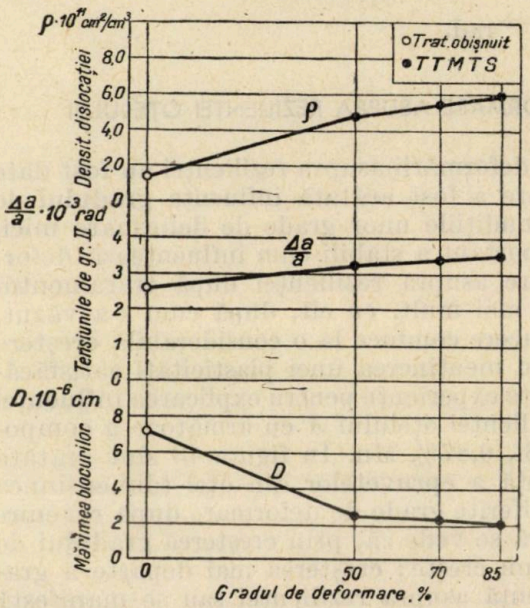


Fig. 12. — Dependența mărimii blocurilor, tensiunilor de gradul II și densității dislocației oțelului E față de gradul de deformare după tratamentul termomecanic: o — deformare 0%, călire 950°C, revenire 200°C, o oră; ● — deformare 50—85% la 950°C, călire, revenire 200° C, o oră.

siunilor de gradul II $\left(\frac{\Delta a}{a}\right)$ obținută pe bază de calcul, mărimea medie a blocurilor de mozaic (D) și densitatea defectelor rețelei cristaline (ρ). Rezultatele analizei roentgenostructurale ale epruvetelor din oțel după tratamentul termomecanic la temperaturi înalte au arătat că mărimea domeniului coerent de dispersiune (blocurilor) se micșorează cu creșterea gradului de deformare la laminare. Dacă după tratamentul termic obișnuit (0% deformare) dimensiunea blocurilor a fost $7{,}14 \cdot 10^{-6}$ cm, la o deformare de 50% ea este egală cu $2{,}44 \cdot 10^{-6}$ cm, iar printr-o deformare de 85% se micșorează pînă la $2{,}05 \cdot 10^{-6}$ cm, adică este mai mică de aproape 3,5 ori în comparație cu tratamentul termic obișnuit. La toate gradele de deformare, temperatura de revenire a epruvetelor a fost egală cu 200°C, iar timpul de menținere 1 oră. Cu creșterea gradului de deformare densitatea defectelor rețelei cristaline (dislocației) crește în mod treptat și atinge $6{,}10 \cdot 10^{11}$ cm^2/cm^3 la o deformare de 85% față de $1{,}45 \cdot 10^{11}$ cm^2/cm^3 la o deformare de 0%, adică este mai mare de patru ori decît după tratamentul termic obișnuit. Tensiunile de gradul II la epruvetele supuse tratamentului termomecanic (revenire la 200°C, o oră) cresc în mod progresiv cu mărirea gradului de deformare. Dacă în urma tratamentului termic obișnuit mărimea $\frac{\Delta a}{a}$ este $2{,}60 \cdot 10^{-3}$ rad, atunci, după un grad înalt de deformare de 85%, ea este egală cu $3{,}44 \cdot 10^{-3}$ rad.

INFLUENȚA GRADULUI DE DEFORMARE ASUPRA REZILIENȚEI OȚELULUI

Explicații privind influența deformării asupra rezilienței au fost date în lucrarea [3]. În această lucrare a fost arătată influența gradului de deformare asupra rezilienței în condițiile unor grade de deformare mici, și anume 10, 20 și 30%. Este important a stabili cum influențează deformarea cu mari grade de reducere asupra rezilienței după tratamentul termomecanic, și aceasta cu atît mai mult, cu cît, după cum s-a văzut, deformarea cu grade mari de reducere conduce la o considerabilă creștere a caracteristicilor de rezistență cu menținerea unei plasticități satisfăcătoare. În acest scop au fost efectuate experiențe pentru explicarea influenței gradului de deformare asupra rezilienței oțelului A cu următoarea compoziție chimică : 0,48% C, 2,20% Si, 0,87% Mn. În figura 13 sînt arătate rezultatele încercărilor la reziliență a epruvetelor din oțel (dimensiunea $2 \times 10 \times 60$ fără crestătură) la diferite grade de deformare după revenire la 250°C timp de o oră. Din figură se vede că, prin creșterea gradului de deformare peste 50%, reziliența nu crește ; creșterea mai departe a gradului de deformare nu are influență asupra rezilienței sau se manifestă chiar o oarecare tendință de micșorare a rezilienței. Rezultatele încercărilor noastre sînt confirmate de concluziile lucrării [3] și, de asemenea, concordă cu datele lucrării [19], unde se arată că prin creșterea deformării pînă la 50% reziliența crește, iar apoi, indiferent de valoarea gradului de deformare, reziliența se menține aproximativ constantă.

Căderea parțială a rezilienței după laminare la 70% se presupune că este condiționată de o oarecare dezvoltare a procesului de recristalizare a austenitei, cauzată de o deformare plastică cu un grad de reducere foarte mare și de asemenea posibilitatea formării fisurilor micro și macro, deoarece deformarea la 70% s-a realizat printr-o singură trecere.

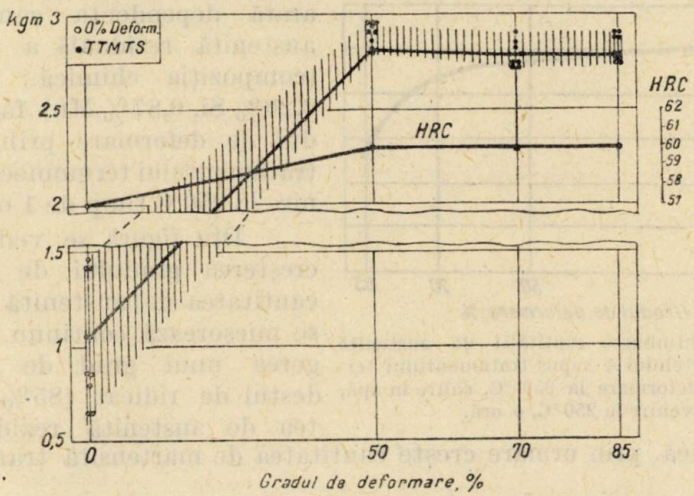


Fig. 13. — Influența gradului de deformare asupra rezilienței oțelului *A* după tratamentul termomecanic la temperaturi înalte : deformare la 950 °C, călire, revenire la 250 °C, o oră.

Cu toate acestea, după tratamentul termomecanic cu o deformare de 50 ; 70 și 85%, energia cheltuită la ruperea epruvetelor este aproximativ de 3 ori mai mare în comparație cu tratamentul termic obișnuit. Astfel, dacă după tratamentul termic obișnuit energia cheltuită la ruperea epruvetelor a fost în medie 1 kgm, atunci după tratamentul termomecanic cu o deformare de 50% ea crește și atinge aproape 3 kgm. Prin creșterea mai departe a deformării, energia cheltuită la ruperea epruvetelor nu crește și practic se menține la același nivel, datorită cauzelor amintite.

Se remarcă faptul că, după tratamentul termomecanic, prin încercările la reziliență se observă o mică împrăștiere a punctelor de experiență (vezi fig. 13), comparativ cu tratamentul termic obișnuit, unde împrăștierea punctelor de experiență este considerabil mai mare (de la 0,65 la 1,47 kgm).

INFLUENȚA GRADULUI DE DEFORMARE ASUPRA SCHIMBĂRII CANTITĂȚII DE AUSTENITĂ REZIDUALĂ A OȚELULUI

În lucrările [19], [20] a fost arătată dependența cantității de austenită reziduală în oțelul călit față de gradul de deformare prin aplicarea tratamentului termomecanic. S-a stabilit că prin creșterea gradului de

deformare cantitatea de austenită reziduală crește, iar după atingerea unei deformații destul de ridicate ea se micșorează.

Un caracter analog al schimbărilor are loc și prin creșterea gradului de deformare după aplicarea tratamentului termomecanic la oțeluri silicioase. Astfel, la figura 14 se arată dependența cantității de austenită reziduală a oțelului *A* (compoziția chimică: 0,48% C, 2,20% Si, 0,87% Mn) față de gradul de deformare prin aplicarea tratamentului termomecanic (revenire la 250°C timp de 1 oră).

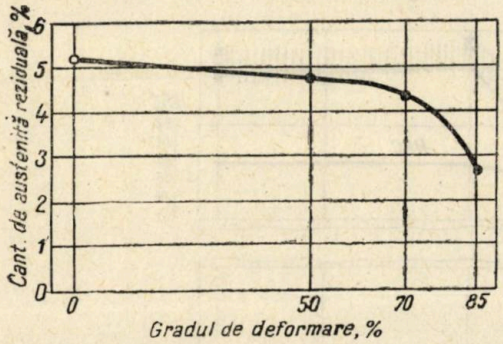


Fig. 14. — Schimbarea cantității de austenită reziduală a oțelului *A* supus tratamentului termomecanic: deformare la 950 °C, călire în apă, revenire la 250 °C, o oră.

Din figură se vede că prin creșterea gradului de deformare cantitatea de austenită reziduală se micșorează continuu. Prin atingerea unui grad de deformare destul de ridicat (85%), cantitatea de austenită reziduală este cea mai mică, prin urmare crește cantitatea de martensită transformată.

CONCLUZII

Studiul influenței temperaturii de austenitizare asupra efectului tratamentului termomecanic a arătat că rezistența oțelului crește cu creșterea temperaturii pînă la 950°C.

Studiul structurii cristaline fine a oțelurilor silicioase a arătat că tratamentul termomecanic la temperaturi înalte conduce la o considerabilă micșorare a mărimii domeniului coerent de dispersiune (blocurilor) și la creșterea densității defectelor rețelei cristaline (dislocației), și această influență este mult mai vizibilă la grade mari de deformare.

Structura epruvetelor supuse călirii obișnuite se deosebește de structura epruvetelor supuse tratamentului termomecanic. Deosebirea constă atît în forma grăunților de austenită, cît și în caracterul graniței grăunților.

În funcție de direcția de laminare, mărimea și forma grăunților de austenită este diferită în diferite secțiuni.

Analiza metalografică a oțelului a arătat că prin creșterea gradului de deformare se micșorează în mod considerabil mărimea grăunților de austenită, iar structura martensitică se obține mult mai dispersă.

Tratamentul termomecanic la temperaturi înalte conduce la formarea subgrăunților înăuntrul cristalelor de austenită. După cîte se pare,

marginile subgrăunților constituie unul din factorii importanți care favorizează mărunțirea cristalelor de martensită ce se formează din austenita deformată la temperaturi înalte.

După tratamentul termomecanic la temperaturi înalte crește rezistența, reziliența și duritatea oțelului în comparație cu tratamentul termic obișnuit.

Prin creșterea gradului de deformare cantitatea de austenită reziduală se micșorează treptat.

Primită la redacție la 1 martie 1964

BIBLIOGRAFIE

1. Г. В. Курдюмов, Металловедение и термическая обработка металлов, *10* (1960).
2. Я. М. Потак, Ю. Ф. Оржеховски, Л. М. Певзнер, И. Н. Рощина, В. Н. Ермаков, Металловедение и термическая обработка металлов, *5* (1961).
3. Л. В. Смирнов, Е. Н. Соколков, В. Д. Садовски, Труды института „Физика металлов", *18* (1956).
4. С. Н. Петрова, *Исследование термомеханической обработки конструкционных и жаропрочных сталей*. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Свердловск, 1962.
5. К. А. Малышев, Г. Н. Богачева, В. Д. Садовски, П. А. Устюгов, Физика металлов и металловедение, **VII**, *1*, (1959).
6. Е. Н. Соколков, С. Н. Петрова, Н. П. Чупракова, *Металловедение и термическая обработка металлов*, *5* (1961).
7. Г. Н. Богачева, К. А. Малышев, Б. Д. Садовски, П. А. Устюгов, Сб. *Упрочнение сталей*, Свердловск, Металлургиздат, 1960, 37—47.
8. Э. С. Яковлева, Физика металлов и металловедение, *4*, *1/10* 141—151 (1957).
9. Э. С. Яковлева, В. И. Сюткина, Сб. *Исследования по жаропрочным сплавам*, vol. **2**, 1957, 266—274.
10. О. П. Максимова, А. И. Никонорова, Т. К. Погорелов, Сб. *Проблемы металловедения и физики металлов*, vol, **4**, Металлургиздат, 1955, 198—204.
11. О. П. Максимова, А. И. Никонорова, Сб. *Проблемы металловедения и физики металлов*, vol. *4*, Металлургиздат, 1955, 123 — 143.
12. Л. И. Миркин, *Физика металлов и металловедение*, **II**, *3* (1961).
13. Д. А. Прокошкин, И. Ф. Зудин, В. В. Акимов, *Влияние высокотемпературной термомеханической обработки на структуру и свойства конструкционной стали* (Сб. Исследование по высокопрочным сталям) (1963).
14. А. А. Сазонова, *Исследование процессов, происходящих в закаленной кремнистой пружино-рессорной стали при отпуске*. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук, Днепропетровск, 1956.
15. Г. В. Курдюмов, Л. И. Лысак, ЖТФ, *17*, 993 (1947).
16. G. K. Willamson, R. Smallman, Phil Mag, *I*, 34 (1956).
17. Л. И. Миркин, Я. С. Уманski, Ф М М, *9*, 897 (1960).
18. М. Л. Берштейн, Е. Л. Демина, К. Е. Сазонова, МТАМ *I* (1962).
19. А. П. Гулев, А. С. Сигарев, Металловедение и термическая обработка металлов, *5* (1961).
20. С. Н. Сахин, О. Г. Соколков, МТАМ, **I** (1962).
21. А. Х. Котрелл, *Дислокация и пластическое течение в кристаллах*, Металлургиздат, 1957.
22. В. С. Иванова, Сб. *Прочность металлов*, Известия АН СССР, 1956.

STUDIUL EXPERIMENTAL AL STRUCTURII ALIAJELOR Fe-P ÎN STARE LICHIDĂ PRIN METODA TENSIUNII SUPERFICIALE ŞI A DENSITĂŢII[1])

DE

I. DRAGOMIR

INTRODUCERE

Studiul fenomenelor superficiale prezintă un deosebit interes pentru metalurgie. În prezent este unanim acceptată părerea că, în numeroase procese care au loc la elaborarea fontei şi oţelului, fenomenele care au loc la limitele de separare a diferitelor faze joacă un rol important şi uneori chiar unul hotărîtor.

Rolul fenomenelor superficiale creşte şi mai mult în cazul procedeelor moderne de elaborare a oţelului (de exemplu elaborarea oţelului în convertizorul cu oxigen, insuflarea de oxigen în baia cuptorului Martin etc.), în care un rol important îl deţine trecerea substanţelor reactante în stratul superficial aflat în contact cu fazele nemetalice care iau parte la proces.

Studiul tensiunii superficiale a metalelor şi aliajelor în stare lichidă permite şi obţinerea unor date preţioase cu privire la structura acestora şi la forma în care diferitele elemente se află dizolvate în ele.

După cum se ştie, tensiunea superficială a fluidelor este dată de energia liberă a suprafeţei lor raportată la unitatea de suprafaţă. Ea este legată de energia superficială w şi entropia superficială S prin relaţia :

$$\sigma = w - TS. \qquad (1)$$

[1]) Lucrarea a fost efectuată sub conducerea prof. dr. V. I. Iavoiski şi a candidatului în ştiinţe tehnice A. F. Vişkarev de la Institutul de oţel şi aliaje din Moscova.

St. cerc. metalurg., tom. 9, nr. 2, p 179–194, Bucureşti, 1964

Întrucît $S = -\frac{\partial \sigma}{\partial T}$, rezultă că

$$w = \sigma - T\frac{\partial \sigma}{\partial T}. \tag{2}$$

Teoria tensiunii superficiale, elaborată de Ia. I. Frenkel [1] are la bază ipoteza că tensiunea superficială poate fi definită ca fiind energia electrostatică a dublului strat electric de la suprafața fluidului. Această ipoteză a fost emisă mai tîrziu și de Ia. G. Dorfman [2].

În general, în toate teoriile electrostatice nu s-a ținut seama de energia cinetică a „gazului de electroni"; or, după cum se știe, ea constituie o particularitate fundamentală a metalelor. Din acest motiv, teoriile bazate pe modelul electrostatic nu pot reda în mod just esența fenomenului tensiunii superficiale a metalelor.

În cadrul energiei rețelei metalelor, energia cinetică a electronilor joacă un rol esențial și este de același ordin de mărime ca și energia potențială, de aceea este natural să fie luată în considerare.

Primii care, în calculul tensiunii superficiale a metalelor, au luat în considerare energia cinetică a electronilor au fost D. V. Gogeit și D. S. Cotari [3], V. K. Semencenko și H. L. Pokrovski [4].

Din scurta prezentare de mai sus reiese că, în cea mai mare parte a lucrărilor teoretice din domeniul tensiunii superficiale a metalelor, problema principală este acea a stabilirii rolului și ponderii energiei potențiale și cinetice în apariția fenomenului de tensiune superficială.

Elementele dizolvate în mod obișnuit în fontă și oțel se comportă în mod diferit în ceea ce privește influența lor asupra tensiunii superficiale a fierului lichid. În general este cunoscut faptul că substanțele care măresc tensiunea superficială a unui lichid au în stare pură o tensiune superficială mai mare decît a lichidului respectiv. Substanțele care reduc tensiunea superficială a solventului în stare pură au de obicei tensiune superficială mai mică decît a solventului. Există, desigur, și excepții de la regulele de mai sus. În general însă, faptul că o substanță are o tensiune superficială mare înseamnă că moleculele de la suprafață sînt nesaturate din punct de vedere energetic. Asemenea molecule nu se vor menține la suprafața soluției, deoarece ele nu pot servi pentru micșorarea energiei superficiale libere (aceasta este tendința generală a lichidelor). Substanțele cu tensiune superficială mică constau în general din molecule saturate din punct de vedere energetic și, din motivele de mai sus, se vor localiza de preferință la suprafața soluției, reducîndu-i tensiunea superficială (cazul sulfului, fosforului, siliciului, borului etc. dizolvate în fierul lichid). Desigur, în soluție nu poate avea loc o separare completă a moleculelor (între masa soluției și suprafața ei), întrucît acest lucru este împiedicat de pierderea entropiei de formare a soluției. De aceea în soluție apare doar o diferență de concentrație a elementului (substanței) superficial active între suprafață și masa soluției. Această diferență este redată de ecuația lui Gibbs:

$$G = -\frac{a}{RT}\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}a}, \tag{3}$$

unde

G reprezintă adsorbția, în mol/cm²;
a — activitatea termodinamică a componentului superficial activ;
R — constanta gazelor ($8{,}3147{,}10^7 \cdot$ erg/°K·mol);
T — temperatura, în °K;
$\frac{d\sigma}{da}$ — așa-numita „activitate capilară"; aci σ reprezintă tensiunea superficială a soluției, iar a activitatea termodinamică a componentului superficial-activ.

În mod practic G se determină pe baza datelor experimentale în felul următor. Se determină tensiunea superficială a solventului pur și a soluțiilor conținînd concentrații crescînde ale componentului superficial-activ. În felul acesta, pe baza datelor obținute, se construiește curba $\sigma = f(a)$. Valoarea raportului $\frac{d\sigma}{da}$ se determină de obicei pe cale grafică, el reprezentînd tangenta dusă la curba $\sigma = f(a)$. Problema cea mai grea este adeseori cunoașterea activității termodinamice a componentului superficial-activ în tot intervalul de concentrații cercetat. În cazul cînd soluția poate fi în mod practic considerată o soluție foarte diluată, activitatea termodinamică poate fi înlocuită prin fracțiunea molară (Ni) sau chiar cu concentrația (%).

În prezent există un mare număr de metode de determinare a tensiunii superficiale a fluidelor. Pentru metale și aliaje prezintă în mod practic importanță trei metode: 1) metoda presiunii maxime în bula de gaz; 2) metoda picăturii așezate (*sessile drop*); 3) metoda picăturii suspendate. Cea mai largă utilizare la aliajele fierului au primele două metode. Trebuie însă menționat că aplicarea practică a acestor metode prezintă o serie de dificultăți, care fac ca rezultatele obținute de diferiți autori la cercetarea aceluiași sistem lichid să difere adeseori destul de mult.

DESCRIEREA INSTALAȚIEI ȘI A MODULUI DE LUCRU

În cadrul lucrării de față, tensiunea superficială a aliajelor Fe-P în stare lichidă a fost determinată prin metoda presiunii maxime în bula de gaz, propusă de M. Cantor în 1892 [5]. Această metodă a fost aplicată cu succes într-o serie de lucrări efectuate anterior asupra altor metale și aliaje. Este adevărat că în ultimul timp a luat o mare răspîndire metoda „picăturii așezate", prin care se pot obține rezultate destul de exacte, dar în cazul aliajelor de fier-fosfor ea nu poate fi aplicată, deoarece la concentrații mari fosforul se volatilizează ușor din aliajele Fe-P. Greutatea picăturii fiind mică (1,5÷2 g) și raportul dintre suprafața picăturii și volumul ei fiind mare, volatilizarea fosforului în cursul experienței ar duce la o modificare esențială a compoziției chimice a picăturii. Acest pericol în mod practic este exclus în cazul aplicării metodei presiunii

maxime în bula de gaz, deoarece se lucrează cu cantitate mare de aliaj (400 —500 g), iar raportul dintre suprafața liberă și volumul aliajului din creuzet este mic, ceea ce face ca viteza de volatilizare a fosforului să fie mică. În felul acesta volatilizarea fosforului nu se reflectă în mod practic asupra compoziției chimice a aliajelor Fe-P.

O atenție corespunzătoare a fost acordată alegerii tuburilor capilare. Acestei probleme i-au fost consacrate pînă în prezent numeroase lucrări. O analiză a acestor lucrări arată că în cazul metalelor și aliajelor cu temperaturi ridicate de topire este preferabilă folosirea unor tuburi capilare de Al_2O_3 cu diametru mare (3 —5 mm), cu pereții șlefuiți în partea inferioară după o suprafață conică, în așa fel încît muchia inferioară să aibă o grosime de circa 0,1 mm. Aceasta permite efectuarea calculelor pentru determinarea tensiunii superficiale fără a se ține seama de unghiul de umectare. În plus, datorită grosimii reduse a muchiei inferioare a tubului, lucrîndu-se în calcul cu un diametru mediu, se reduce simțitor eroarea legată de grosimea peretelui tubului (se știe că bulele de gaz pot, în anumite condiții, să se desprindă în mod practic de pe cele mai variate circumferințe ale tubului capilar).

Practica folosirii tuburilor capilare din Al_2O_3 arată că, în cazul cînd sînt de bună calitate, ele pot fi menținute în metalul lichid timp de 30 — 40 min fără ca diametrul lor mediu să se modifice în mod simțitor (cu aproximativ 0,08 —0,1 mm).

În cazul lucrării de față, muchia inferioară a tuburilor capilare a fost prelucrată pe o masă orizontală de șlefuit, prevăzută cu discuri abrazive. Au fost folosite creuzete de Al_2O_3 cu o capacitate de 400 —450 g.

Pentru formarea în metalul lichid a bulelor gazoase s-a folosit argonul, din care s-a îndepărtat oxigenul și apa prin trecerea lui printr-un sistem de purificare constînd dintr-un cuptor tubular cu așchii de magneziu încălzite la 450 —500°C și două coloane de absorbție cu $CaCl_2$ și P_2O_5. O particularitate a sistemului de purificare a argonului a constituit-o faptul că acesta a fost separat de instalația de măsurare a tensiunii superficiale. Pentru aceasta, gazul purificat s-a acumulat mai întîi într-un balon de cauciuc, care, după umplere, a fost separat de sistemul de purificare cu ajutorul unui robinet special.

Schema instalației pentru determinarea tensiunii superficiale este prezentată în figura 1. Drept agregat de topire a fost folosit un cuptor Tamman. Pentru a se evita contactul aliajelor cu atmosfera, pe la partea inferioară a cuptorului s-a introdus în permanență argon.

Presiunea argonului în bula gazoasă a fost măsurată cu ajutorul unui manometru înclinat, ceea ce a asigurat o citire suficient de exactă a presiunii maxime în bulă. Rezervorul de lichid al manometrului s-a umplut nu cu alcool, ca de obicei, ci cu dibutilftalat, care prezintă avantajul de a avea o presiune mică de vapori la temperatura ambiantă și deci nu poate impurifica argonul introdus în aliajul topit pentru formarea bulei. Manometrul a fost prevăzut cu un tub de 500 mm lungime.

Viteza gazului (argonului) a fost reglată în așa fel, încît în curs de un minut să se formeze în aliaj 3 —4 bule de gaz. În aceste condiții, pre-

siunea maximă în bula de gaz nu mai depinde în mod practic de viteza de formare a bulelor.

Temperatura aliajelor a fost măsurată cu ajutorul unui termocuplu Pt-Pt.Rh de imersiune (firele termocuplului au fost protejate de un tub de alumină).

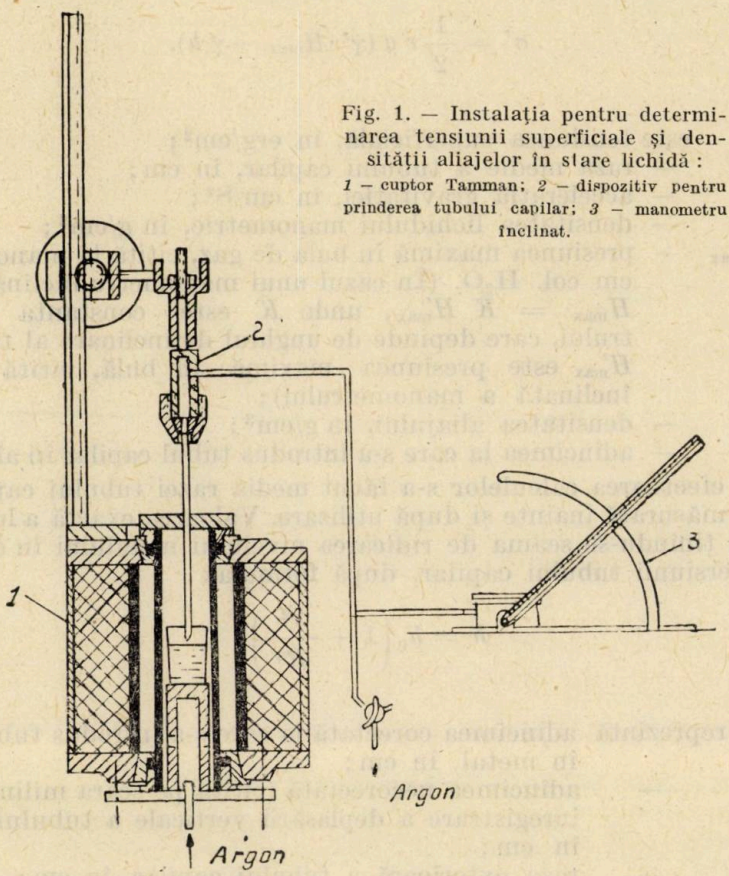


Fig. 1. — Instalația pentru determinarea tensiunii superficiale și densității aliajelor în stare lichidă: *1* — cuptor Tamman; *2* — dispozitiv pentru prinderea tubului capilar; *3* — manometru înclinat.

În cursul experiențelor s-au luat probe de aliaj prin aspirarea acestuia în tuburi de cuarț cu diametrul de 5—6 mm.

În total au fost efectuate patru serii de experiențe. Pentru primele trei s-a folosit ca materie primă fier tehnic necalmat, care, după o retopire în hidrogen și vid, a conținut 0,03% C, 0,04% Mn, urme de Si, 0,01% P, 0,01 S și circa 0,01% O_2, iar pentru una din cele patru serii fier carbonilic, care, după o retopire în hidrogen și vid, a conținut 0,0048% C, urme de Mn, 0,01% Si, urme de P, 0,01% S și 0,002—0,003% O_2.

METODA DE CALCUL AL TENSIUNII SUPERFICIALE ŞI DENSITĂŢII

În cazul cînd pentru determinarea tensiunii superficiale se folosesc tuburi capilare suficient de subţiri pentru ca bula de gaz să aibă formă sferică, calculul tensiunii superficiale se poate face după formula [5]:

$$\sigma' = \frac{1}{2} r g (\gamma' \cdot H_{max} - \gamma h), \tag{4}$$

unde

σ' este tensiunea superficială, în erg/cm²;
r — raza medie a tubului capilar, în cm;
g — acceleraţia gravitaţiei, în cm/S²;
γ' — densitatea lichidului manometric, în g/cm³;
H_{max} — presiunea maximă în bula de gaz, citită la manometru, în cm col. H_2O. (În cazul unui manometru înclinat $H_{max} = K H'_{max}$, unde K este constanta manometrului, care depinde de unghiul de înclinare al tubului iar H'_{max} este presiunea maximă în bulă, citită pe scara înclinată a manometrului);
γ — densitatea aliajului, în g/cm³;
h — adîncimea la care s-a introdus tubul capilar în aliaj.

La efectuarea calculelor s-a făcut media razei tubului capilar între valoarea măsurată înainte şi după utilizare. Valoarea exactă a lui h a fost calculată ţinîndu-se seama de ridicarea nivelului metalului în creuzet în urma imersiunii tubului capilar, după formula:

$$h = h_0 \left(1 + \frac{r^2}{R^2}\right), \tag{5}$$

unde

h reprezintă adîncimea corectată la care s-a introdus tubul capilar în metal, în cm;
h_0 — adîncimea necorectată (citită pe scara milimetrică de înregistrare a deplasării verticale a tubului capilar), în cm;
r — raza exterioară a tubului capilar, în cm;
R — raza interioară a creuzetului, în cm.

Avînd în vedere forma neregulată a bulei de gaz, modificarea adîncimii h datorită dezlocuirii unei cantităţi de metal de către bula de gaz a fost neglijată.

Deoarece tuburile capilare folosite au avut un diametru relativ mare (4 ÷ 5 mm), la calculul exact al tensiunii superficiale s-a introdus corecţia corespunzătoare pentru a se ţine seama de forma neregulată (diferită de cea sferică) a bulei de gaz:

$$\sigma = \sigma' \cdot K, \tag{6}$$

unde

$$K = 1 - \frac{2}{3}\frac{\gamma r g}{P_{max}} - \frac{1}{3}\frac{\gamma^2 r^2 g^2}{P_{max}^2}. \quad (7)$$

În formula (4), $P_{max} = g(\gamma' H_{max} - \gamma h)$, dyn/cm². Eroarea relativă, calculată după formula

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{\Delta r}{r} + \frac{\gamma' \Delta H_{max} + \Delta h \gamma}{\gamma' \cdot H_{max} - h\gamma}, \quad (8)$$

a reprezentat 0,036, sau 3,6%.

Paralel cu tensiunea superficială a fost determinată şi densitatea aliajelor Fe-P în stare lichidă. În acest scop, în cursul fiecărui experiment tubul capilar a fost coborît consecutiv la două adîncimi cu o diferenţă de 10—20 mm între ele. Metoda de determinare a densităţii se bazează pe presupunerea că tensiunea superficială are aceeaşi valoare la ambele adîncimi considerate. Calculul s-a efectuat după formula

$$\gamma = \frac{\Delta H_{max}}{\Delta h}\gamma', \quad (9)$$

unde

γ este densitatea aliajului lichid, în g/cm³;
ΔH_{max} — diferenţa între presiunile maxime în bula de gaz, la cele două adîncimi, în cm col. H_2O;
Δh — diferenţa dintre cele două adîncimi la care s-a introdus tubul capilar, în cm;
γ' — densitatea lichidului manometric, în g/cm³ (în experienţele noastre $\gamma' = 1{,}046$ g/cm³).

REZULTATELE DETERIMNĂRILOR DE CONTROL

Pentru a se verifica siguranţa funcţionării instalaţiei s-au efectuat o serie de experienţe preliminare, folosindu-se în acest scop fier pur cu compoziţia indicată anterior.

La determinarea tensiunii superficiale a fierului pur s-a obţinut $\sigma = 1\,260$ erg/cm². Acest rezultat este foarte apropiat de rezultatele altor autori, de exemplu [6], obţinute prin aceeaşi metodă şi în condiţii similare.

Rezultatele determinării densităţii fierului pur de asemenea sînt foarte apropiate de cele obţinute de alţi autori (tabela 1).

Toate determinările de control au fost efectuate la temperatura de 1 550—1 560°C.

Tabela 1

Autorul	Benedicks [7]	Stott [8]	Kirschenbaum [9]	Kosakevitsch [10]	Dragomir
γ, g/cm³	7,21	7,01	7,014	7,2	7,13

REZULTATELE DETERMINĂRII TENSIUNII SUPERFICIALE A ALIAJELOR Fe-P

Faptul că fosforul micşorează tensiunea superficială a fierului pur este cunoscut de un timp relativ îndelungat. Majoritatea lucrărilor în acest domeniu au fost efectuate pe materiale insuficient de pure şi de aceea rezultatele obţinute sînt neuniforme.

În ultimul timp au apărut două lucrări în care s-au folosit materiale pure şi o metodă de lucru bine pusă la punct : lucrarea lui B. A. Baum, K. T. Kurocikin şi P. V. Umrihin [11] şi lucrarea lui B. V. Ţarevski şi S. I. Popel [12].

În prima lucrare s-au studiat aliaje cu conţinut redus de fosfor (pînă la 0,07 %) şi s-a ajuns la concluzia că în aceste limite ale conţinutului de fosfor tensiunea superficială scade de la 1 860 erg/cm² (fierul pur) pînă la 1 650 erg/cm². În cea de-a doua lucrare au fost studiate aliaje conţinînd pînă la 17,45% P. În aceste limite, fosforul reduce tensiunea superficială de la 1 710 erg/cm² (fierul pur) pînă la 1 280 erg/cm². Autorii lucrării [12] n-au studiat şi aliaje mai bogate în fosfor, datorită, probabil, dificultăţilor experimentale întîmpinate, căci a fost folosită metoda „picăturii aşezate", ale cărei dezavantaje le-am arătat în paragraful 2 al prezentului articol. Încercarea de a stabili sub ce formă se adsoarbe fosforul pe suprafaţa de separare aliaj-gaz se bazează la aceşti autori pe calculul adsorbţiei (G) după formula

$$G = -\frac{N_p(1-N_p)}{RT}\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}N_p}, \tag{10}$$

unde N_p reprezintă fracţiunea molară a fosforului în aliaj.

Se ştie că pe baza valorii lui G se poate calcula suprafaţa care revine în stratul de adsorbţie unui atom al elementului adsorbit, după formula :

$$A = \frac{1}{G \cdot N}, \tag{11}$$

unde

A este suprafaţa ce revine unui atom adsorbit, în Å² ;
G — adsorbţia, în mol/cm² ;
N — numărul lui Avogadro.

Autorii lucrării [12] au găsit $A = 4{,}8 \cdot 10^{-16}$ cm², ceea ce înseamnă că A este de 6 ori mai mare decît secţiunea transversală a atomului de fosfor. Nu se trage însă nici o concluzie cu privire la forma în care se află fosforul în stratul de adsorbţie. În general trebuie menţionat că calculele de acest gen nu pot fi considerate exacte, deoarece condiţiile reale de lucru se deosebesc destul de mult de cele pentru care a fost dedusă formula lui Gibbs. Din acest motiv, concluziile noastre cu privire la natura stratului de adsorbţie am căutat să le fondăm pe studiul variaţiei tensiunii superficiale într-un larg interval de concentraţii ale fosforului (de la 0 la 25% P).

Determinările au fost efectuate la temperatura medie de 1 550°C, cu unele abateri într-un sens sau altul. Rezultatele determinărilor sînt prezentate în tabelele 2, 3, 4 și 5.

Tabela 2

Rezultatele determinării tensiunii superficiale a aliajelor Fe-P (seria I de determinări)

Conținutul de fosfor %	Temperatura °C	Diametrul tubului cm	P_{max} dyn/cm² $\times 10^{-3}$	σ erg/cm²
0	1 560	0,418	12,70	1 235
2,50	1 560	0,418	12,60	1 120
5,80	1 570	0,484	9,70	1 040
11,20	1 540	0,460	9,90	1 020
11,20	1 540	0,460	10,00	1 035
15,45	1 540	0,476	9,55	1 025
15,45	1 540	0,476	9,60	1 020
18,00	1 480	0,476	9,25	992
18,00	1 480	0,476	9,25	990
18,00	1 540	0,476	9,00	1 000
18,00	1 540	0,476	8,87	1 020
21,80	1 540	0,492	8,50	917
21,80	1 540	0,492	8,50	914
23,50	1 540	0,476	7,70	810
23,50	1 540	0,476	7,40	785
24,50	1 540	0,476	6,80	715
24,50	1 540	0,476	7,20	755

Tabela 3

Rezultatele determinării tensiunii superficiale a aliajelor Fe-P (seria a II-a de determinări)

Conținutul de fosfor %	Temperatura °C	Diametrul tubului cm	P_{max} dyn/cm² $\times 10^{-3}$	σ erg/cm²
0	1 560	0,410	13,22	1 280
3,50	1 560	0,410	12,10	1 145
6,00	1 560	0,410	11,50	1 085
8,56	1 560	0,410	11,20	1 050
11,53	1 560	0,410	10,90	1 035
15,30	1 560	0,410	10,50	1 000
18,60	1 560	0,410	10,40	980
21,80	1 560	0,410	10,40	980
22,40	1 560	0,410	9,60	877
24,00	1 560	0,410	8,40	783
24,50	1 560	0,410	8,10	750

Cu toate că valorile absolute ale tensiunii superficiale la același conținut de fosfor variază în anumită măsură de la o serie de determinări la alta datorită specificului fiecărei serii, caracterul variației tensiunii superficiale în funcție de conținutul de fosfor este același în toate cazurile. Pînă la circa 21 — 22% P tensiunea superficială scade treptat, pentru ca de la acest conținut de fosfor să înregistreze o scădere bruscă.

Tabela 4

Rezultatele determinării tensiunii superficiale a aliajelor Fe-P (seria a III-a de determinări)

Conținutul de fosfor %	Temperatura °C	Diametrul tubului cm	P_{max} dyn/cm² $\times 10^{-3}$	σ erg/cm²
0	1 560	0,410	13,22	1 260
0	1 560	0,410	13,35	1 265
2,60	1 560	0,418	12,00	1 145
2,60	1 560	0,418	11,50	1 105
3,45	1 560	0,428	11,30	1 095
3,45	1 560	0,428	11,65	1 110
8,28	1 560	0,410	11,05	1 040
8,28	1 560	0,410	11,10	1 045
10,45	1 560	0,410	10,20	950
10,45	1 560	0,410	10,85	1 020
15,22	1 560	0,410	10,80	1 010
15,22	1 560	0,410	10,85	1 020
18,10	1 560	0,410	10,40	980
18,10	1 560	0,410	10,60	992
20,95	1 560	0,440	9,50	935
20,95	1 560	0,440	9,80	970
21,50	1 550	0,416	10,40	980
21,50	1 550	0,416	10,30	970
23,30	1 550	0,430	8,60	850
23,30	1 550	0,430	8,70	870
23,70	1 550	0,430	8,35	820
23,70	1 550	0,435	8,57	840
24,20	1 550	0,435	8,50	840
24,20	1 550	0,435	8,85	865

Tabela 5

Rezultatele determinării tensiunii superficiale a aliajelor Fe-P (seria a IV-a de determinări)

Conținutul de fosfor %	Temperatura °C	Diametrul tubului cm	P_{max} dyn/cm² $\times 10^{-3}$	σ erg/cm²
8,50	1 520	0,416	11,50	1 100
8,50	1 490	0,416	11,78	1 120
12,46	1 530	0,416	11,05	1 060
12,46	1 530	0,416	10,80	1 030
16,60	1 530	0,416	10,80	1 030
16,60	1 530	0,416	10,80	1 030
19,50	1 530	0,462	9,80	1 025
19,50	1 545	0,462	9,80	1 025
21,30	1 545	0,462	9,55	1 000
23,00	1 545	0,462	7,85	842
23,00	1 545	0,462	8,25	850
23,50	1 540	0,430	8,30	806
23,50	1 540	0,430	8,50	835
23,50	1 545	0,465	7,73	790
23,50	1 545	0,465	7,78	800
24,00	1 545	0,465	7,55	765
24,00	1 545	0,465	7,60	778
24,50	1 545	0,465	7,50	762
24,50	1 545	0,465	7,55	777

Acest lucru se observă mai bine examinînd curba din figura 2, care la conținutul de fosfor de 21—22% prezintă o inflexiune clară. Curba din figura 2 este construită pe baza tuturor rezultatelor experimentale obținute în cadrul celor patru serii de determinări.

Pe baza curbei din figura 2 și a calculelor efectuate după expresia (10), s-a găsit că, la o adsorbție maximă, în stratul superficial fiecărui

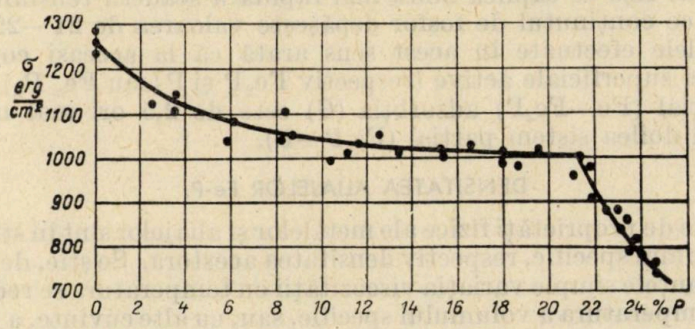


Fig. 2. — Izoterma tensiunii superficiale a aliajelor Fe-P la 1 550 °C.

atom de fosfor îi corespunde o suprafață de 13,75 Å², care este de aproape 5 ori mai mare decît suprafața secțiunii transversale a atomului de fosfor, ceea ce înseamnă că în stratul superficial se adsoarbe nu fosforul elementar, ci grupări mai mari.

Răspunsul la întrebarea ce anume grupări se adsorb în stratul superficial ne este dat de însăși curba din figura 2. Faptul că inflexiunea curbei corespunde aproximativ conținutului de fosfor în compusul Fe_2P (21,7% P) denotă că în aliajele lichide Fe-P la suprafața de separare aliaj-gaz se adsorb grupări cvasimoleculare de tip Fe_2P. Așadar, se poate presupune că, la topire, fosfura de fier Fe_2P își păstrează în linii mari caracterele ordinii apropiate, proprii ei în stare solidă.

Întrucît natura substanței adsorbite în stratul superficial nu poate diferi de cea a aceleiași substanțe aflate în masa lichidului, există toate motivele să se presupună că în fierul lichid fosforul se afla sub formă de grupări cvasimoleculare de tipul fosfurii Fe_2P. Reiese deci că presupunerile făcute anterior în sensul că fosforul se află în fierul lichid sub formă de fosfor elementar [13] sau fosfură Fe_3P [14] sînt infirmate de rezultatele lucrării de față.

Grupările cvasimoleculare de tipul Fe_2P, fiind caracterizate în mare parte prin existența unor legături homeopolare (covalente) și deci printr-o mare saturație energetică, sînt expulzate la suprafața lichidului, micșorîndu-i astfel tensiunea superficială. Pînă la conținutul mediu de 21—22% P în aliaj, stratul superficial nu suferă decît schimbări cantitative pe măsura creșterii conținutului de fosfor în aliaj (creșterea numărului de grupări Fe_2P în stratul superficial). În momentul în care conținutul de fosfor depășește valoarea de 21—22%, stratul superficial se schimbă calitativ. Este vorba de faptul că în limitele cercetate sistemul Fe-P poate fi

considerat ca fiind compus din două sisteme parțiale : Fe —Fe_2P și Fe_2P —P (sau Fe_mP_n, unde $\frac{m}{n} < 2$). Deci la concentrații ale fosforului mai mari decît 21 —22% apare o nouă substanță superficial-activă, care manifestă în raport cu Fe_2P o activitate superficială mai mare decît Fe_2P în raport cu fierul pur. Așa se explică alura mai rapidă a scăderii tensiunii superficiale după ce conținutul de fosfor depășește valoarea de 21 —22%.

Calculele efectuate în acest sens arată că la aceeași concentrație a substanței superficiale active (respectiv Fe_2P și P (sau Fe_mP_n) în primul sistem parțial (Fe —Fe_2P) adsorbția (G) este de 2,5 ori mai mică decît în cel de-al doilea sistem parțial (Fe_2P —P).

DENSITATEA ALIAJELOR Fe-P.

O serie de proprietăți fizice ale metalelor și aliajelor sînt în strînsă legătură cu volumul specific, respectiv densitatea acestora. Se știe, de exemplu, că la substanțele simple variația viscozității cu temperatura se reduce la variația cu temperatura a volumului specific, sau, cu alte cuvinte, a densității. De pe aceste poziții a fost dedusă cunoscuta formulă a lui Bacinski.

O serie de lucrări efectuate în acest domeniu [15] [16] și alții au arătat că densitatea este o proprietate fizică care reflectă nemijlocit caracteristicile și modificările structurale ale fluidelor.

În cazul aliajelor binare, la formarea lor din componenți în stare lichidă se observă anumite efecte de volum, care sînt în strînsă legătură cu caracterul interacțiunii componenților, respectiv cu efectul termic de mixiune.

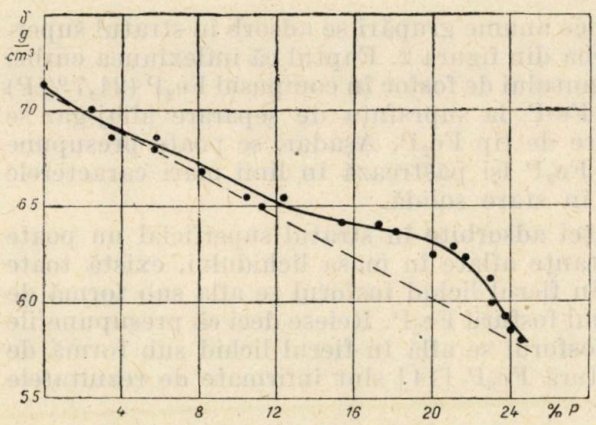


Fig. 3. — Izoterma densității aliajelor Fe-P la 1 550 °C.

Cu cît interacțiunea componenților este mai puternică, cu atît sînt mai accentuate efectele de volum. Formarea în soluția lichidă a unor grupări cvasimoleculare, caracterizate printr-o valoare mare a energiei interacțiunii dintre atomi, duce, de regulă, la devieri mai mult sau mai puțin însemnate de la variația aditivă a densității în funcție de compoziția chimică a soluției lichide studiate.

Vom urmări acest fenomen în cazul soluțiilor lichide Fe-P în limitele conținutului de fosfor, cuprinse între 0 și 25%.

Rezultatele experimentale sînt prezentate în tabela 6 și figura 3. Marea majoritate a determinărilor au fost efectuate la temperaturi oscilînd în jurul celei de 1 550°C, cu mici abateri într-un sens sau altul și numai cîteva la alte temperaturi.

Tabela 6

Densitatea aliajelor Fe-P la 1550°C

Conținutul de fosfor %	Temperatura °C	ΔH_{max} cm col. H_2O	Δh cm	Densitatea g/cm³
0	1 560	6,93	1,02	7,13
0	1 665	13,35	2,00	7,00
0	1 665	10,35	1,58	6,90
2,60	1 560	6,83	1,02	7,00
3,45	1 560	6,56	1,02	6,85
5,80	1 550	4,75	0,73	6,82
5,80	1 550	4,77	0,73	6,87
7,62	1 560	13,20	1,02	6,75
8,28	1 560	6,53	1,02	6,70
8,50	1 490	6,55	1,02	6,70
10,45	1 560	12,82	1,02	6,55
10,48	1 320	12,40	1,95	6,67
11,20	1 540	12,60	2,03	6,50
11,53	1 560	6,35	1,02	6,50
12,46	1 530	6,35	1,02	6,50
15,22	1 560	7,50	1,22	6,45
15,45	1 540	8,90	1,46	6,42
15,45	1 200	10,20	1,60	6,65
16,60	1 530	6,30	1,02	6,46
18,00	1 540	9,93	1,67	6,23
18,10	1 560	8,06	1,33	6,37
19,50	1 545	6,10	1,02	6,27
19,80	1 460	11,10	1,87	6,25
20,95	1 560	6,14	1,02	6,30
20,95	1 585	6,00	1,02	6,20
20,95	1 425	6,13	1,02	6,30
21,50	1 550	6,95	1,17	6,23
23,00	1 540	5,95	1,02	6,12
23,00	1 540	13,0	1,12	6,00
23,30	1 550	7,08	1,23	6,02
23,30	1 550	6,93	1,23	5,92
23,50	1 545	6,94	1,23	5,93
23,50	1 545	6,50	1,15	5,90
23,70	1 550	7,03	1,23	5,98
23,90	1 560	5,70	1,02	5,87
24,00	1 545	6,30	1,13	5,85
24,20	1 550	6,88	1,23	5,85
24,50	1 540	6,26	1,13	5,82

Datorită faptului că la temperatura de 1 550°C fosforul se află în stare de vapori, nu s-au putut calcula densitățile aditive pentru această temperatură. Linia întreruptă din figura 3 nu reprezintă deci variația aditivă a densității, ci doar o linie arbitrară de comparație.

Analiza datelor de mai sus, precum și a curbei din figura 3, arată că variația densității aliajelor Fe-P la 1 550°C în funcție de conținutul de fosfor nu are un caracter liniar, așa cum ar rezulta din legea aditivității. Aceasta înseamnă că la formarea soluției lichide de fier și fosfor atomii componenților reacționează între ei, ceea ce duce la o așa-numită compresiune relativă a soluției. Aceasta se manifestă printr-o scădere mai

înceată a densității la creșterea conținutului de fosfor, față de cazul cînd interacțiunea atomilor celor doi componenți ai soluției nu ar avea loc. Din figura 3 se observă că această compresiune relativă ia valori maxime în jurul conținutului de fosfor de 21—22% P, ceea ce ne face să presupunem că interacțiunea atomilor de fier și fosfor duce la formarea unor grupări cvasimoleculare de tipul fosfurii de fier Fe_2P (cu 21,7%P). De altfel, această presupunere se află în concordanță deplină și cu rezultatele determinării tensiunii superficiale a aliajelor Fe-P, prezentate anterior. Rezultă deci din cele de mai sus că în soluțiile lichide de fier și fosfor nu are loc o repartizare uniformă a atomilor de fier și fosfor, iar la formarea acestor soluții atomii componenților reacționează între ei, ceea ce duce la apariția unor grupări a căror ordine apropiată este similară celei care există în fosfura Fe_2P. Așadar, soluțiile lichide de fier și fosfor nu pot fi considerate soluții ideale, fapt ilustrat în mod suficient de clar de curba din figura 3.

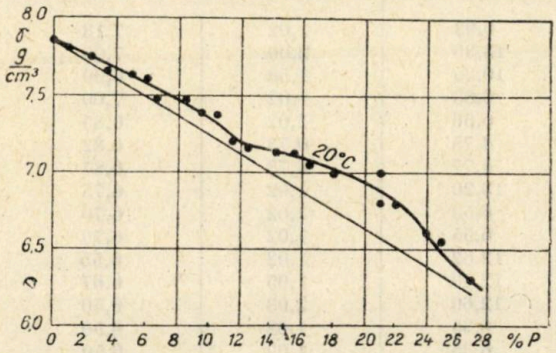


Fig. 4. — Variația densității aliajelor Fe-P în funcție de conținutul de fosfor la temperatura ordinară.

Este interesant de menționat faptul că determinarea densității aliajelor Fe-P la temperatura ordinară a condus la obținerea unei curbe foarte asemănătoare cu cea din figura 3. Din curba prezentată în figura 4 rezultă de asemenea o variație neaditivă a densității aliajelor în funcție de conținutul de fosfor, numai că compresiunea relativă aici este mai puțin accentuată în jurul conținutului de 21—22%P, deoarece în stare solidă în structura aliajelor Fe-P apare și fosfura Fe_3P.

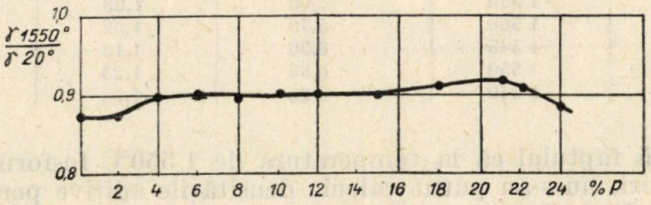


Fig. 5. — Variația raportului densităților la 1 550 și 20 °C în funcție de conținutul de fosfor al aliajelor Fe-P.

Densitatea aliajelor Fe-P la temperatura ordinară a fost determinată prin metoda cîntăririi în aer și acetonă. Calculele au fost efectuate după formula

$$\gamma = \frac{\gamma' G}{\Delta G} \qquad (12)$$

unde

γ este densitatea aliajului, în g/cm^3;
γ' — densitatea acetonei, în g/cm^3;
G — greutatea probei în aer, în g;
ΔG — diferența între greutatea probei în aer și acetonă, în g.

Pe baza rezultatelor obținute s-a construit curba din figura 5, reprezentînd variația raportului densității aliajelor la 1 550 și 20°C în funcție de conținutul de fosfor. Se observă că la conținutul de fosfor de 21—22% curba prezintă un maxim, ceea ce înseamnă că trecerea fosfurii Fe_2P pure din stare solidă în stare lichidă este însoțită de o schimbare relativ mai mică a densității în raport cu aliajele cu alte conținuturi de fosfor. Aceasta constituie, după părerea noastră, un indiciu în plus al modificării relativ neînsemnate a ordinii apropiate a fosfurii Fe_2P la trecerea ei din stare solidă în stare lichidă.

Așadar, studiul experimental al aliajelor de fier și fosfor în stare lichidă a arătat următoarele:

1. Analiza izotermelor tensiunii superficiale și densității reprezintă un mijloc important de investigație în domeniul structurii aliajelor în stare lichidă;

2. Aliajele Fe-P în stare lichidă au o structură complexă, ceea ce face ca ele să nu poată fi considerate drept soluții ideale decît la concentrații foarte mici de fosfor;

3. La formarea soluțiilor lichide din fier și fosfor are loc o interacțiune a atomilor componenților care duce la formarea unor grupări cvasimoleculare de tipul fosfurii Fe_2P, în care legăturile chimice au un caracter dirijat (în mare parte homeopolare);

4. În aliajele de fier și fosfor, inclusiv în oțel și fontă, fosforul se află, după toate probabilitățile, sub formă de grupări cvasimoleculare de tipul fosfurii Fe_2P și nu sub formă de fosfor elementar sau fosfură Fe_3P, cum s-a presupus anterior de către unii autori.

Primită la redacție la 15 aprilie 1964.

BIBLIOGRAFIE

1. Ia I. Frenkel, Phil. Mag. *33*, 217 (1917).
2. Я. Г. Дорфман, Доклады Академии наук СССР, 41 (1943).
3. D. V. Gogeit, D. S. Cotari, Phil. Mag., **7**, 20 (1935).
4. В. К. Семенченко, Н. Л. Покровски, Успехи химии, 6 (1937).
5. M. Cantor, Ann. d. Phys., **47**, 399 (1892).
6. Л. Л. Кунин, *Поверхностные явления в металлах*, Москва, Металлургиздат, 1955.
7. C. Benedicks, N. Erickson, G. Erikcson, Archiv, f. das Eisenhüttenwesen, *3*, 573 (1930).
8. V. N. Stott, J. H. Rendall, J. Iron and Steel Inst., **175**, 374 (1935).
9. A. D. Kirschenbaum, I. A. Cahill, Trans. Metallurg. Soc. AIME, *4*, 224 (1962).

10. С. П. Казакевич, Г. Урбайн, în culegerea *Физическая химия сталеварения*, Москва, Металлургиздат, 1963.
11. Б. А. Баум, К. Т. Курочкин, П. В. Умрихин, Известия АН СССР, ОТН. Металлургия и топливо, *3*, (1961).
12. Б. В. Царевский, С. И. Попель, Физика металлов и металловедение, 13, *3* (1962).
13. К. Трубин и Г. Ойкс, *Металлургия стали*, Металлургиздат, 1951.
14. H. Schenck, *Chimia fizică a proceselor metalurgice* (ed. rusă), partea a II-a, 1936.
15. П. В. Гельд, М. С. Петрушевский, Известия АН СССР ОТН. Металлургия и топливо, *3* (1961).
16. П. В. Гельд, Ю. М. Гертман, Физика металлов и металловедение, *10*, 5 (1960).

CERCETĂRI PRIVIND MODIFICAREA FONTELOR PRIN TRATAREA CU GAZ METAN[1])

DE

L. SOFRONI şi E. NICOLOIU

În lucrarea [1] s-a arătat care este efectul modificator al tratării fontelor cu azot, scoţîndu-se în evidenţă influenţa hotărîtoare a naturii materialului din care se confecţionează tuburile de insuflare a gazului. S-a presupus că aceleaşi procese au loc principial şi în cazul tratării fontelor lichide cu alte gaze, inclusiv gazul metan.

Stabilirea procesului hotărîtor care are loc la modificarea fontelor cu gaze prezintă, desigur, interes teoretic şi practic, deoarece dă posibilitatea reglării, după necesităţi, a efectului modificator şi aplicării lui în diferite condiţii concrete.

Cercetările, ale căror rezultate sînt prezentate în această lucrare, au urmărit lămurirea efectului modificator care are loc în cazul tratării fontelor lichide cu gaz metan în funcţie de gradul de saturaţie şi de viteza de răcire a fontelor, precum şi de natura tubului de insuflare.

METODA DE EXPERIMENTARE

Efectul modificator al barbotării gazului metan s-a stabilit prin determinarea proporţiei de carbon liber (carbon grafitic) şi total, a durităţii, microstructurii şi aspectului rupturii.

Fontele au fost retopite într-un cuptor cu inducţie cu capacitatea de 25 kg, avînd căptuşeală bazică. Pentru retopire s-a folosit în toate cazurile aceeaşi fontă brută, cu compoziţia : 3,66% C ; 2,85% Si ; 0,70% Mn ; 0,14% P şi 0,03% S.

Variaţia gradului de saturaţie a fontei retopite s-a obţinut prin adăugarea fierului vechi în încărcătura din fontă brută.

---

[1]) Publicat în „Rev. Roum. des sci. techn. — Metallurgie," 1964, nr. 2.

St. cerc. metalurg., tom. 9, nr. 2, p. 195—204. Bucureşti. 1964

S-au studiat trei serii de fonte, cu gradul de saturație (Sc) de 0,80; 0,90 și 1,10 (tabela 1).

Cantitatea de fontă și regimul de încălzire, topire și supraîncălzire au fost menținute practic constante la toate seriile de fontă studiate.

Tabela 1

Nr. seriei	Compoziția chimică, %					Gradul de saturație
	C	Si	Mn	P	S	*Sc*
1	3,66	2,85	0,70	0,14	0,030	1,10
2	3,15	2,63	0,67	0,13	0,030	0,90
3	2,80	2,49	0,65	0,12	0,028	0,80

Temperatura de supraîncălzire și de turnare, atît în cazul fontelor netratate, cît și a celor tratate, a fost de 1 400°C. Regimul de încălzire a fost astfel ales, ca în timpul barbotării gazului, care provoacă în general răcirea fontei, temperatura acesteia să rămînă constantă. Se poate presupune că condițiile identice de încărcătură, topire, supraîncălzire și menținere în stare lichidă a fontei au asigurat obținerea în cursul experiențelor a unor proprietăți fizico-chimice ale fontei lichide constante, punîndu-se astfel în evidență numai efectul tratării fontelor cu gaz metan.

Pentru insuflarea gazului în fonta lichidă au fost folosite tuburi executate din electrozi de grafit și tuburi de oțel, protejate cu o masă refractară de șamotă. Diametrul exterior al tuburilor a fost de 30 mm, iar cel interior de 7 mm.

În cazul folosirii tuburilor de grafit s-a urmărit stabilirea influenței contactului dintre fonta lichidă și tubul de grafit, iar în cazul folosirii tuburilor de oțel — influența proprie a gazului metan.

Debitul de gaz metan și durata de barbotare au fost menținute în timpul experiențelor constante, respectiv 350 l/oră și 3 min. Aceste valori, considerate ca optime pentru condițiile concrete de lucru, au fost stabilite pe baza unor experiențe anterioare [2].

Dependența dintre efectul modificator și viteza de răcire s-a determinat prin turnarea în miezuri a unor probe cilindrice cu diametrul de 7, 10, 15 și 25 mm și înălțimea de 150 mm. Probele s-au turnat direct din cuptor, la temperatura de 1 400°C. Din barele cilindrice, întotdeauna din același loc, s-au executat probele metalografice și s-au luat probele pentru determinarea compoziției chimice.

Probele pentru determinarea conținutului de hidrogen, avînd diametrul de 7 mm și înălțimea 70 mm, s-au luat direct din fonta lichidă cu ajutorul unor cochilii din oțel cu plan de separație. Determinarea hidrogenului s-a efectuat prin extracție în vid la temperatura de 600°C.

Duritatea s-a măsurat la aparatul Brinell (5/750/5).

În unele cazuri s-a studiat procesul de demodificare a fontelor prin menținerea izotermă a acestora timp de 20 min la 1 400°C.

REZULTATE OBȚINUTE

Curbele din figura 1 arată influența diametrului probelor (vitezei de răcire) asupra durității fontelor cu grade diferite de saturație, netratate și tratate cu gaz metan, folosindu-se pentru insuflare tuburi de grafit.

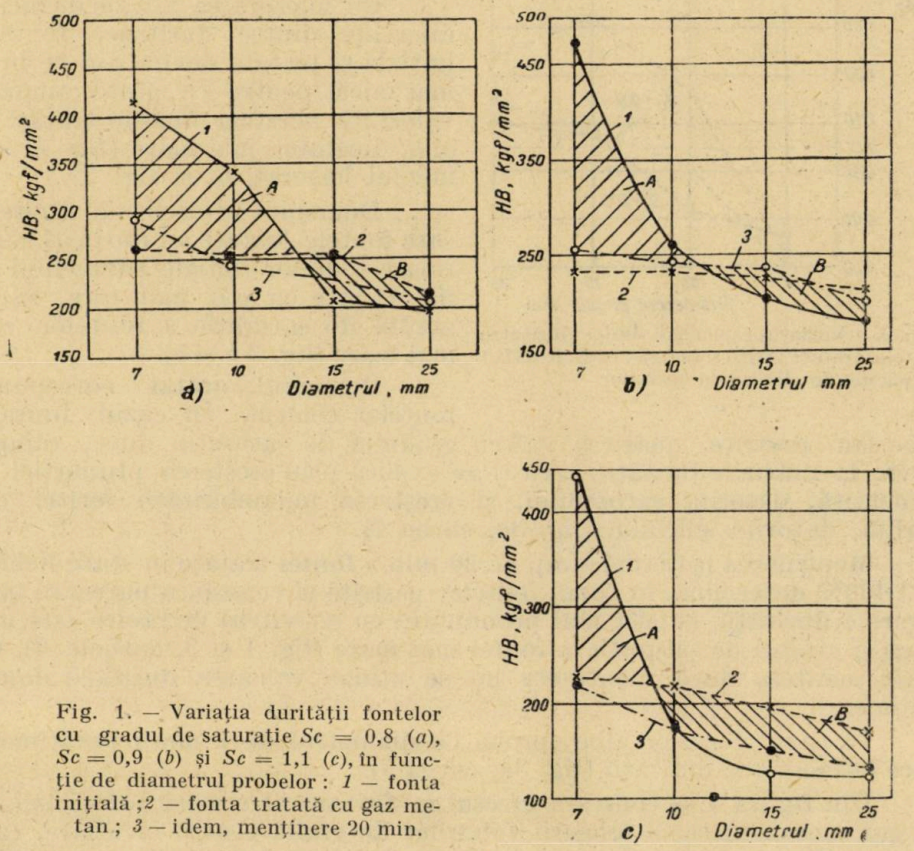


Fig. 1. — Variația durității fontelor cu gradul de saturație $Sc = 0,8$ (*a*), $Sc = 0,9$ (*b*) și $Sc = 1,1$ (*c*), în funcție de diametrul probelor: *1* — fonta inițială; *2* — fonta tratată cu gaz metan; *3* — idem, menținere 20 min.

Cu mărirea diametrului probelor (micșorarea vitezei de răcire), duritatea scade cu atît mai mult, cu cît gradul de saturație a fontei este mai mare (fig. 1 *a*, *b* și *c*, curbele 1). În fontele hipoeutectice cu $Sc = 0,8$, diferența medie între duritatea probelor cu diametru de 7 și 25 mm este de 230 HB, în timp ce la fontele hipereutectice cu $Sc = 1,1$ — de 325 HB. Pentru gradul de saturație $Sc = 0,8$ și $Sc = 0,9$, trecerea în domeniul fontelor cenușii (HB $\approx$ 250) se obține pentru diametre ale probelor mai mari de 15 mm, în timp ce pentru fontele cu $Sc = 1,1$ — pentru diametre în jur de 10 mm.

Tratarea fontelor cu gaz metan, folosind pentru insuflare tuburi de grafit, determină o micşorare bruscă a durităţii (fig. 1, curbele *2*, domeniul haşurat *A*) fontelor care înainte de tratare au avut în structură o proporţie mai mare sau mai mică de cementită liberă (fonte albe sau pestriţe). Cu cît viteza de răcire este mai mare şi gradul de saturaţie mai mic, cu atît efectul este mai pronunţat.

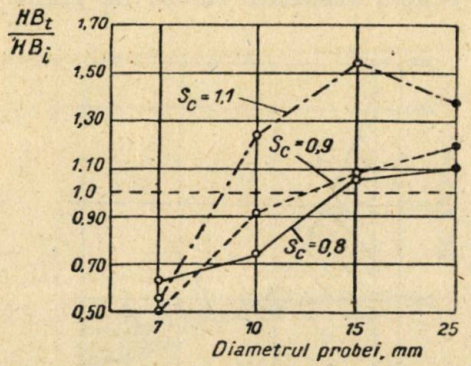


Fig. 2. — Variaţia raportului dintre duritatea fontelor tratate (HB_t) şi fontelor iniţiale (HB_i) în funcţie de diametrul probelor.

Cu micşorarea vitezei de răcire, diferenţa dintre duritatea fontelor iniţiale şi tratate devine din ce în ce mai mică, pentru ca peste anumite valori ale acesteia fontele tratate să aibă duritatea mai mare (fig. 1, domeniul haşurat *B*, şi fig. 2).

Domeniul vitezelor de răcire în care fontele tratate au durităţi superioare fontelor iniţiale (domeniul *B*, fig. 1) este cu atît mai larg, cu cît gradul de saturaţie a fontelor este mai mare (fig. 3 *b* şi *c*).

Domeniul arătat corespunde fontelor cenuşii. În cazul fontelor albe sau pestriţe, mărirea valorii gradului de saturaţie duce, dimpotrivă, la mărirea durităţii, ceea ce se explică prin creşterea proporţiei de cementită, datorită carbonului, şi creşterea microdurităţii feritei din perlită, datorită siliciului (fig. 3*a*, curba *1*).

Menţinerea izotermă timp de 20 min a fontei tratate în stare lichidă la 1 400°C determină, în cazul fontelor pestriţe şi cenuşii, o oarecare micşorare a durităţii, cu atît mai pronunţată cu cît viteza de răcire este mai mică şi gradul de saturaţie a fontei mai mare (fig. 1 şi 3, curbele *3*). Cu toate acestea, după menţinere nu se atinge valoarea durităţii fontei iniţiale.

În cazul fontelor albe (probe cu diametrul de 7 mm), menţinerea duce la creşterea durităţii (fig. 3*a*, curba *3*).

Din figura 4 se constată efectul grafitizant al tratării fontei lichide cu gaz metan în cazul folosirii tuburilor de grafit pentru insuflare, care este cu atît mai pronunţat cu cît viteza de răcire este mai mare. Astfel, la fontele albe sau pestriţe, după tratare, conţinutul de grafit creşte brusc (fig. 4*a*, curba *2*). Cu micşorarea vitezei de răcire, efectul grafitizant al tratării începe să scadă şi apoi să dispară.

În cazul fontelor iniţiale cenuşii, tratarea cu gaz metan provoacă, din contra, o micşorare a conţinutului de grafit (C grafit) (fig. 4 *b* şi *c*, curbele *2*). Cu alte cuvinte, efectul este antigrafitizant. Menţinerea izotermă determină mărirea gradului de grafitizare (fig. 4 *b* şi *c*, curbele *3*).

Tratarea fontei lichide cu gaz metan, folosind pentru insuflare tuburi de grafit, are un efect slab de carburare a fontei. Procesul de car-

burare se intensifică pe măsură ce gradul de saturație a fontei este mai mic (fig. 5, curbele *1* și *1'*). Din figura 5 rezultă că, la fontele netratate, turnate în probe cu diametrul de 25 mm, gradul de grafitizare *a* (curba *2*)

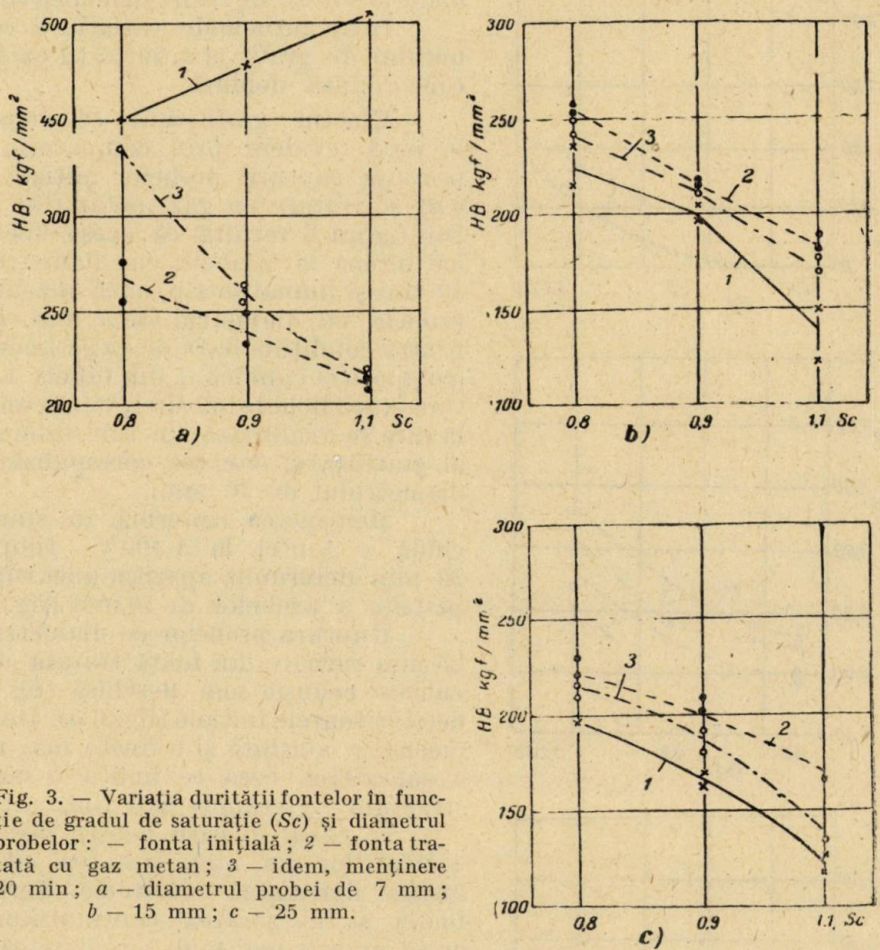
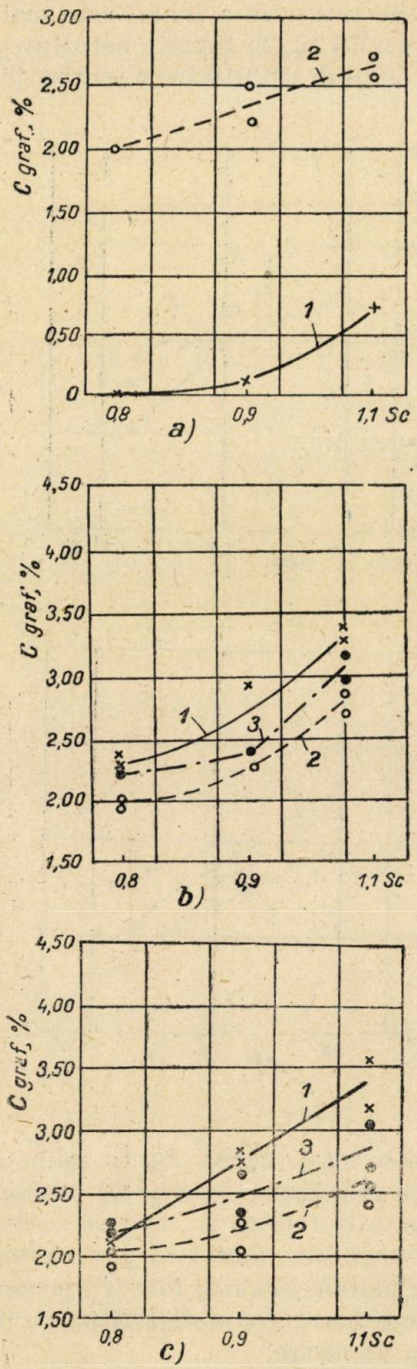


Fig. 3. — Variația durității fontelor în funcție de gradul de saturație (*Sc*) și diametrul probelor: — fonta inițială; *2* — fonta tratată cu gaz metan; *3* — idem, menținere 20 min; *a* — diametrul probei de 7 mm; *b* — 15 mm; *c* — 25 mm.

crește proporțional cu conținutul de carbon total (curba *1*). În schimb, la fontele tratate cu gaz metan, gradul de grafitizare (curba *2'*) variază puțin în funcție de *Sc* față de fontele netratate (curba *2*), ceea ce scoate în evidență efectul antigrafitizant al tratamentului fontei cu gaz metan.

Așadar, efectul tratării fontei cu gaz metan, în cazul folosirii pentru insuflare a tuburilor de grafit, poate fi grafitizant sau antigrafitizant, în funcție de gradul de saturație și de viteza de răcire.



Primul efect este cu atît mai pronunţat, cu cît viteza de răcire este mai mare şi gradul de saturaţie mai mic; cel de-al doilea, cu cît *Sc* este mai mare şi viteza de răcire mai mică (fig.5).

Între curbele de variaţie a conţinutului de grafit şi a durităţii există o concordanţă deplină.

Efectul grafitizant se constată în mod evident prin comparaţia aspectului rupturii probelor iniţiale (fig. 6 *a*) şi tratate cu gaz metan (fig. 6 *b*). Din figura 6 rezultă că acest efect are loc intens la probele cu diametrul de 10 mm şi numai într-o mică măsură la probele cu diametrul de 7 mm. Deci, pentru condiţiile date de experimentare (compoziţia chimică 1 din tabela 1, natura stării lichide folosite), viteza optimă la care se realizează un salt pronunţat al grafitizării este cea corespunzătoare diametrului de 10 mm.

Menţinerea izotermă în stare lichidă a fontei la 1 400°C timp de 20 min determină apariţia unei rupturi pestriţe a probelor de 10 mm (fig. 6 *c*).

Ruptura probelor cu diametrul de 25 mm turnate din fontă tratată are o culoare cenuşie mai deschisă (fig. 6 *b*) decît la fontele iniţiale (fig. 6 *a*). De asemenea se constată şi o fineţe mai mare a suprafeţei, ceea ce indică o macrostructură cu grăunţi mai fini.

În cazul folosirii pentru insuflare a tuburilor din oţel, tratarea cu gaz metan determină creşterea durităţii fontei şi micşorarea conţinutului de grafit cu atît mai mult cu cît viteza de răcire este mai mică şi gradul de saturaţie mai mare (fig. 7). Rezultă că în aceste condiţii efectul tratamentului este totdeauna antigrafitizant.

Tratamentul fontei lichide cu gaz metan, la insuflarea acestuia prin tuburi

Fig. 4. — Influenţa gradului de saturaţie a fontei şi a vitezei de răcire a fontei asupra conţinutului de carbon liber (grafit): *a* — diametrul probei de 7 mm; *b* — 15 mm; *c* — 25 mm.

de grafit, determină o variație importantă atît a formei, dimensiunilor și repartizării separărilor de grafit, cît și a structurii masei metalice de bază.

În figura 8 se prezintă microstructurile fontelor cu gradul de saturație 0,8, turnate în probe de 25 mm. Se vede că fontele inițiale (fig. 8*a*) se caracterizează în principal printr-o repartizare interdendritică a grafitului și prin prezența feritei interdendritice (a feritei „primare").

Tratarea cu gaz metan elimină apariția grafitului și a feritei interdendritice (fig. 8 *b*). Fontele tratate au separările de grafit în formă de lamele rotunjite la vîrfuri, uniform repartizate; structura masei metalice de bază devine perlitică.

Cu mărirea gradului de saturație a fontei, cantitatea și dimensiunile separărilor de grafit și proporția de ferită în fontele inițiale și tratate cresc, deoarece siliciul, după cum este cunoscut, mărește viteza de descompunere a austenitei și, prin mărirea eutecticității fontei, determină creșterea dimensiunilor separărilor de grafit.

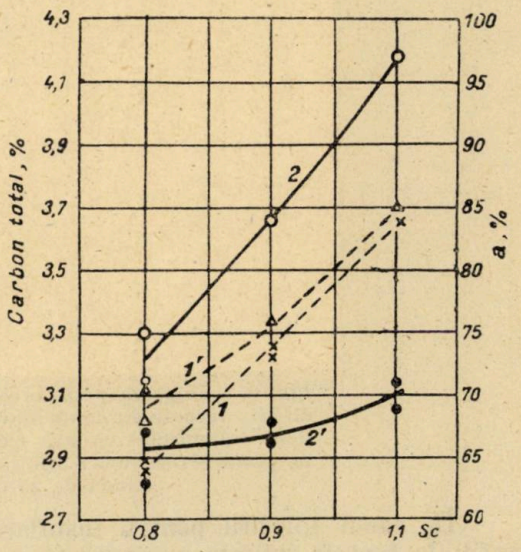


Fig. 5. — Creșterea conținutului de carbon total (curbele *1* și *1'*) și a gradului de grafitizare *a* (curbele *2* și *2'*) în funcție de gradul de saturație *Sc*: *1* și *2* — fonte inițiale; *1'* și *2'* — fonte tratate.

La fontele hipereutectice ($Sc = 1{,}1$), tendința de formare a grafitului interdendritic este mai mică (fig. 9*a*). În acest caz, tratarea cu gaz metan determină în principal finisarea separărilor de grafit și creșterea proporției de perlită (fig. 9*b*). Un efect asemănător se constată și la fontele eutectice cu $Sc = 0{,}9$.

Menținerea izotermă a fontelor tratate în stare lichidă duce la o mărire a tendinței de formare a grafitului și feritei interdendritice, punctiforme, cu atît mai mult cu cît viteza de răcire este mai mare și gradul de saturație a fontelor mai mic (fig. 8 *c* și 9 *c*), ceea ce s-a dedus, de altfel, și din observația aspectului rupturii probelor corespunzătoare, care are o culoare neagră (fig. 6 *c*). Prin apariția grafitului și feritei interdendritice proporția de perlită și duritatea probelor se micșorează (fig. 3).

Tratarea fontei cu gaz metan, folosind pentru insuflare tuburi din oțel pentru întregul interval de viteze de răcire și grade de saturație folosite în experiențe, duce la finisarea separărilor de grafit, mărirea tendinței de formare a grafitului și feritei interdendritice. Cu alte cuvinte, efectul este asemănător cu cel al menținerii în stare lichidă (fig. 10).

Din analiza datelor obţinute se constată că efectul tratării cu gaz metan a fontei lichide depinde în primul rînd de natura tubului de insuflare, gradul de saturaţie şi viteza de răcire a fontei.

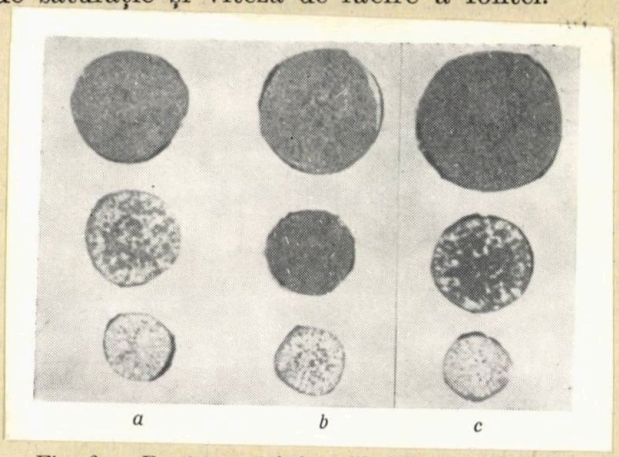


Fig. 6. — Ruptura probelor cilindrice cu diametre diferite turnate din fonte iniţiale (*a*), fonte imediat după tratamentul cu gaz metan, folosind tuburi de grafit (*b*) şi după o menţinere izotermă în stare lichidă de 20 min (*c*).

În cazul folosirii pentru insuflarea gazului metan a tuburilor de grafit, la fontele iniţiale hipoeutectice, care în mod normal după solidificare prezintă cementită liberă în structură (fonte albe sau pestriţe), tratarea cu gaz metan duce la mărirea bruscă a gradului de grafitizare (obţinerea fontelor cenuşii), eliminarea grafitului şi feritei interdendritice, obţinerea structurii perlitice şi îmbunătăţirea formei separărilor de grafit (rotunjirea vîrfurilor lamelelor), mărirea uniformităţii durităţii (şi deci se poate presupune şi a celorlalte proprietăţi fizico-mecanice) la viteze diferite de răcire.

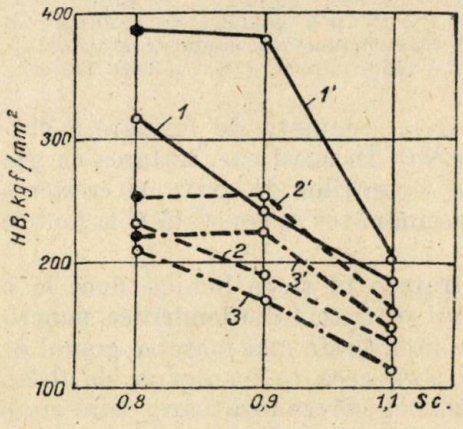
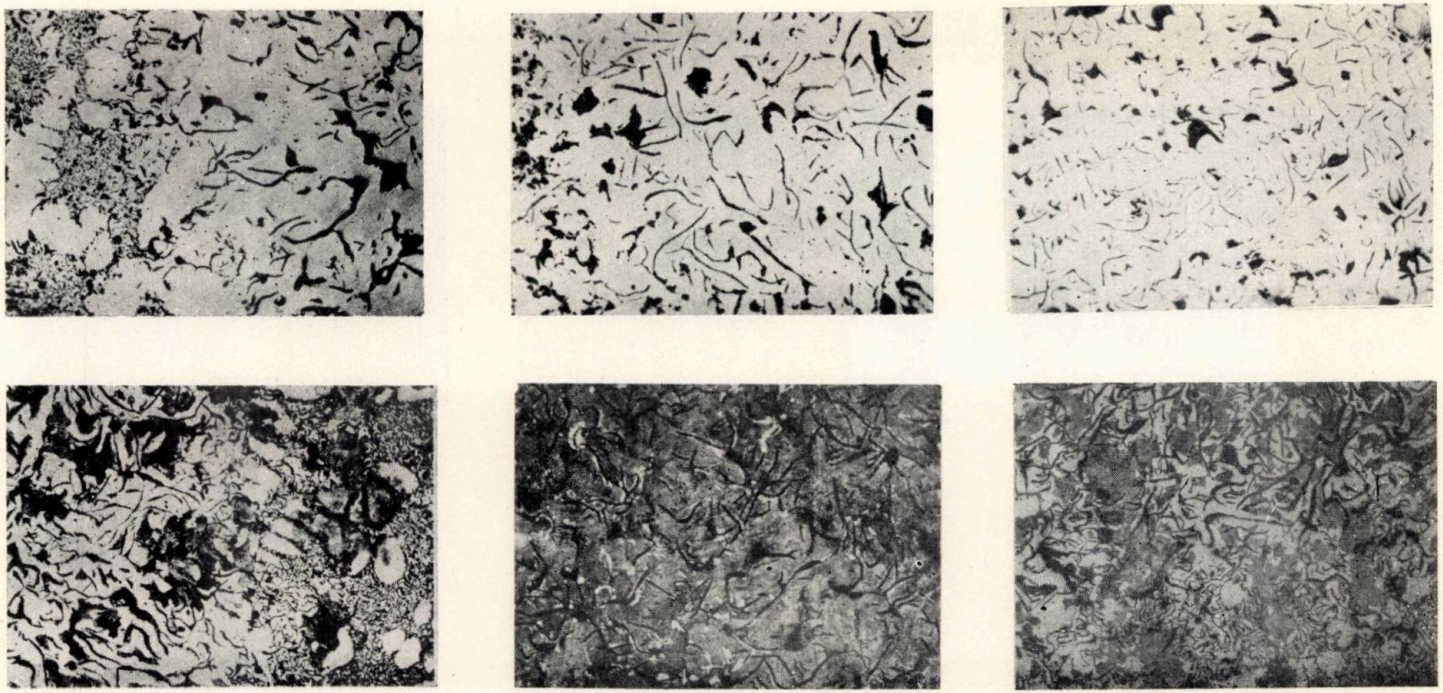


Fig. 7. — Variaţia durităţii fontelor în funcţie de gradul de saturaţie pentru fontele netratate (*1*, *2* şi *3*) şi fontele tratate cu gaz metan (*1'*, *2'* şi *3'*):
1 şi *1'* — diametrul probelor de 7 mm; *2* şi *2'* — 15 mm; *3* şi *3'* — 25 mm.

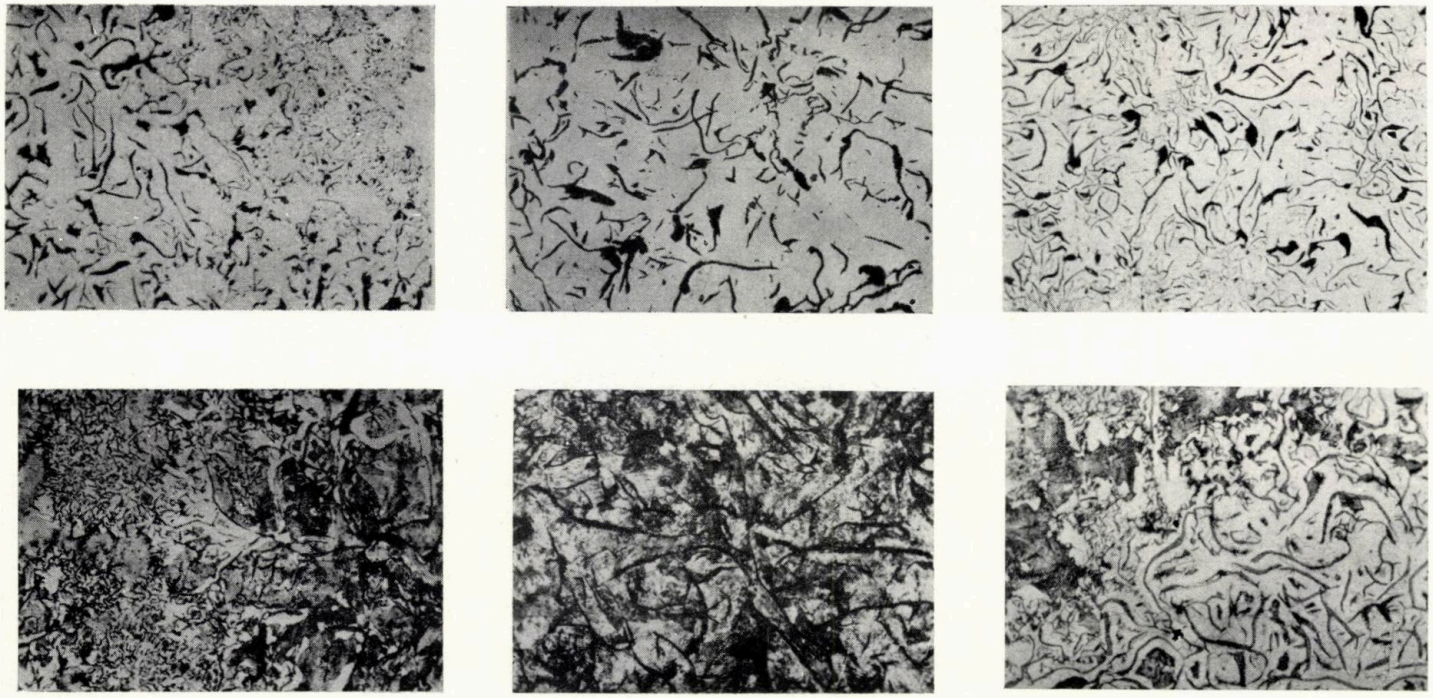
Toate aceste efecte caracterizează tocmai procesul de modificare clasic, realizat prin adăugarea de FeSi, SiCa etc. în fonta lichidă.

În cazul folosirii tuburilor de oţel pentru insuflarea gazului metan, la fontele hipoeutectice se constată, din contra, o micşorare a gradului de grafitizare.



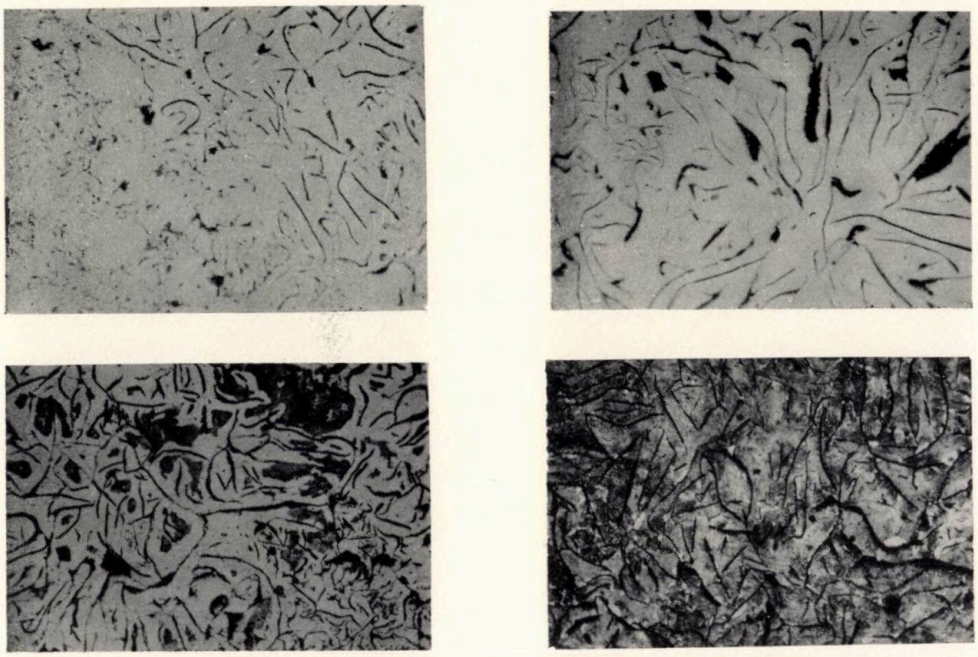
a *b* *c*

Fig. 8. — Microstructura fontelor cu $Sc = 0{,}8$ turnate în probe cu diametrul de 25 mm (× 150, neatacate și atacate cu nital): *a* — fonte inițiale; *b* — fonte tratate; *c* — fonte tratate și menținute în stare lichidă.



a *c*

Fig. 9. — Microstructura fontelor cu $Sc = 1{,}1$ turnate în probe cu diametrul de 25 mm (× 150, neatacate și atacate cu nital): *a* — fonte inițiale; *b* — fonte tratate; *c* — fonte tratate și menținute în stare lichidă.



a *b*

Fig. 10. — Microstructura fontelor cu $Sc = 1{,}1$ turnate în probe cu diametrul de 25 mm (×150, neatacate şi atacate cu nital).
a—fonte iniţiale; *b*—fonte tratate cu folosire de tuburi din oţel.

La viteze mici de răcire și la fontele cu grad mare de saturație (fonte eutectice sau hipereutectice), tratarea cu gaz metan, atît în cazul folosirii pentru insuflare a tuburilor de grafit, cît și a tuburilor de oțel, determină micșorarea gradului de grafitizare și a dimensiunilor separărilor de grafit și mărirea numărului de separări de grafit și a proporției de perlită. Acest efect antigrafitizant se manifestă mai ales la transformarea eutectoidă.

Comparînd efectul tratării fontelor cu gaz metan cu cel al tratării cu azot [1], se constată că acesta este aproape identic, și din acest motiv se poate presupune că și mecanismul procesului de modificare este același.

În cazul folosirii pentru insuflare a tuburilor de grafit are loc o introducere a particulelor de grafit din materialul tubului în fonta lichidă. Aceste particule pot avea o comportare analogă grafitului remanent întîlnit la retopirea fontelor cenușii.

Se poate presupune că o parte din particulele desprinse din tubul de grafit se dizolvă în fonta lichidă, creînd fluctuații importante ale concentrației atomilor de carbon și, prin aceasta, posibilitatea formării unui număr mai mare de germeni spontani de grafitizare. O altă parte din aceste particule se dizolvă numai parțial în fonta lichidă și, ajungînd la dimensiunile critice, pot avea rol direct de germeni de grafitizare.

Unele particule de grafit desprinse din tub în timpul barbotării gazului ies la suprafața băii, sînt cuprinse în stratul de zgură, fără să aibă o participare activă la desfășurarea procesului de grafitizare.

Trecerea în fonta lichidă a particulelor de grafit din tubul de grafit constituie factorul inoculant, modificatorul propriu-zis.

Faptul că aceste particule de grafit constituie factorul inoculator rezultă din următoarele date:

— efectul de modificare este cu atît mai mare, cu cît consumul de grafit (din tubul de grafit) și gradul de carburare a fontei este mai mare;

— gradul de grafitizare este cu atît mai mare, cu cît temperatura fontei la tratare este mai ridicată, durata de menținere a tubului de grafit în fontă (durata de barbotare) mai mare și gradul de saturație a fontei mai mic;

— tendința de eliminare a grafitului interdendritic este cu atît mai pronunțată, cu cît gradul de eutecticitate este mai mic, gradul de supraîncălzire și viteza de răcire mai mare.

Efectul de micșorare a gradului de grafitizare, de finisare a separărilor de grafit și de mărire a durității fontei, observat la tratarea fontelor cu grad mare de saturație sau la viteze mici de răcire, este posibil să reprezinte efectul însuși al gazului metan barbotat în fonta lichidă. Probabil că mecanismul de influențare constă în micșorarea conținutului de incluziuni nemetalice (sulfuri, silicați etc.), eliminarea parțială a gazelor etc.

Așadar, mecanismul modificării fontelor prin tratarea cu gaze este complex.

În cazul insuflării gazelor prin tuburi de grafit au loc concomitent două efecte: 1) de micșorare a stabilității fazei lichide, cauzat de formarea centrilor activi de grafitizare prin dizolvarea în fonta lichidă a particulelor de grafit din tubul de insuflare; 2) de mărire a stabilității fazei lichide,

cauzat de eliminarea parțială a incluziunilor nemetalice și, probabil, într-o mică măsură a conținutului de gaze.

La viteze mari de răcire și la fonte cu un grad scăzut de saturație predomină primul efect. În acest caz, efectul modificator constă în mărirea bruscă a gradului de grafitizare și mărirea vitezei critice de albire (fig. 11, curba *1*). Efectul este asemănător cu cel al adăugării ferosiliciului.

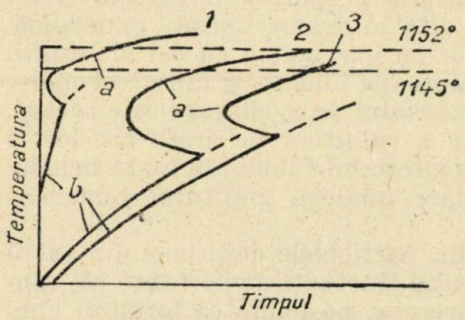


Fig. 11. — Schema curbelor cinetice de formare a grafitului : *1* — fonte tratate cu gaz metan, folosind tuburi de grafit pentru insuflare ; *2* — fonte inițiale (netratate) ; *3* — fonte tratate cu gaz metan, folosind tuburi de oțel pentru insuflare ; *a* — curba de început de separare a grafitului ; *b* — curba de început de separare a cementitei.

În aceste condiții, efectul al doilea de modificare este slab, întrucît viteza critică de albire a fontei tratate numai cu gaze este aproape identică cu aceea a fontei inițiale (fig. 11, curba *2*).

La viteze mici de răcire sau saturație mare a fontei în carbon, primul efect modificator (formarea centrilor activi) nu se manifestă. În aceste condiții, energia necesară pentru formarea centrilor de cristalizare a grafitului este așa de mică, încît și fără participarea centrilor activi există posibilitatea deplină a formării spontane a acestor centri. În schimb, efectul al doilea de modificare este mult mai evident și predomină, micșorînd viteza critică de albire a fontei (fig. 11, curba *3*).

În cazul insuflării gazelor prin tuburi din materiale inactive are loc numai efectul al doilea, de mărire a stabilității fazei lichide și a micșorării vitezei critice de albire.

Primită la redacție la 28 mai 1964.

BIBLIOGRAFIE

1. L. SOFRONI, E. NICOLOIU, *Considerații privind mecanismul modificării fontelor prin barbotarea azotului.* St. cerc. metalurg., *1* (1963) ; Rev. Roum. Sc. Tech., Série de Métallurgie, *1* (1964).
2. — *Cercetări privind descompunerea gazului metan în timpul barbotării în fonta lichidă.* St. cerc. metalurg., *2* (1963).

INFLUENȚA FORȚELOR DE INERȚIE ASUPRA PRINDERII METALULUI DE CĂTRE CILINDRII LAMINORULUI [1])

DE

V. S. SMIRNOV și V. CHIRIȚĂ

După cum se știe, unul din elementele importante ale laminării este prinderea metalului de către cilindri. Acest fenomen a fost studiat de mulți cercetători, dar, ținînd seama de faptul că s-au efectuat relativ puține experiențe pentru determinarea legilor care acționează în timpul prinderii, cercetările analitice au dus la păreri contradictorii referitoare la caracterul influenței forțelor de inerție.

Pe de altă parte, apariția laminării pieselor cu profil periodic într-una sau mai multe treceri cere un studiu mai detaliat al condițiilor de prindere.

Condițiile prinderii naturale sînt determinate de cunoscuta corelație dintre unghiul de prindere și unghiul de frecare: $\alpha \leqslant \beta$. În timpul procesului stabilizat de laminare, unghiul de prindere poate atinge dubla valoare a unghiului de frecare: $\alpha \simeq 2 \cdot \beta$. Acest fapt are o mare importanță în cazul laminării profilelor periodice, unde poate fi frecvent întîlnit.

Unghiul de prindere poate fi mărit fie cu ajutorul unor dispozitive speciale de împingere [1], fie datorită forțelor de inerție.

Experiențele întreprinse de noi au dat posibilitatea într-o oarecare măsură să lămurim caracterul influenței forțelor de inerție asupra prinderii metalului.

CERCETAREA EXPERIMENTALĂ A PRINDERII

În scopul clarificării legilor care au loc în timpul prinderii s-au efectuat experiențe pentru înregistrarea vitezelor metalului și cilindrilor laminorului pe pelicula oscilografului, care se deplasa cu o viteză constantă de 2 000 mm/s.

Aceasta s-a asigurat cu ajutorul unei scheme fără inerție, de o înaltă sensibilitate, realizată în laborator. În figura 1 este reprezentată schematic

[1]) Articolul este o parte din lucrarea de dizertație a ing. V. Chiriță, elaborată sub conducerea științifică a prof. dr. V. S. Smirnov.

St. cerc. metalurg., tom 9 nr. 2, p. 205-221, București, 1964.

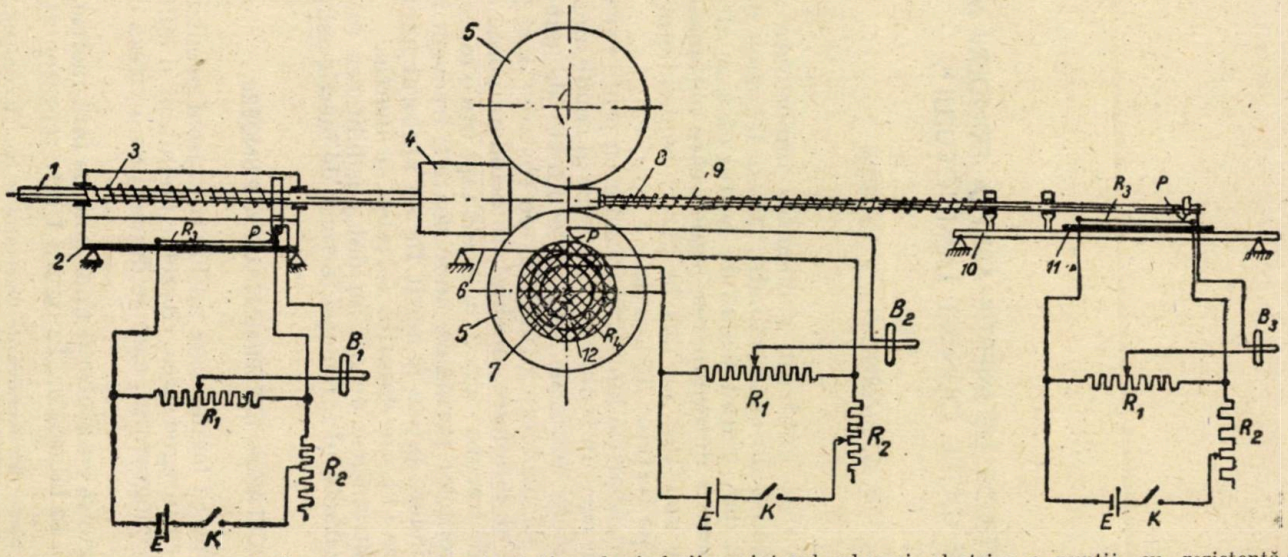


Fig. 1. — Instalaţie pentru înregistrarea vitezelor în timpul prinderii cu ajutorul schemei electrice a punţii cu rezistenţă: *1*, *8* — tije; *2*, *11* — suport reocorzi din sticlă organică; *3*, *9* — arcuri spirale; *4* — metalul supus laminării; *5* — cilindrii laminorului; *6* — suport plăci de contact (alunecător); *7* — disc izolator; $B_{1,2,3}$ — buclele oscilografului pentru înregistrarea vitezelor; R_1, R_2 — potenţiometre; R_3, R_4 — reocorzi, E — baterie 1,5 V; *P* — placă de contact (alunecător).

instalația pentru înregistrarea vitezelor în timpul prinderii, bazată pe principiul schemei electrice a punții cu rezistență (cu reocorzi).

Aceasta a dat posibilitatea fixării următoarelor valori:

V_0 — viteza de deplasare a barei pînă în momentul lovirii de cilindri;

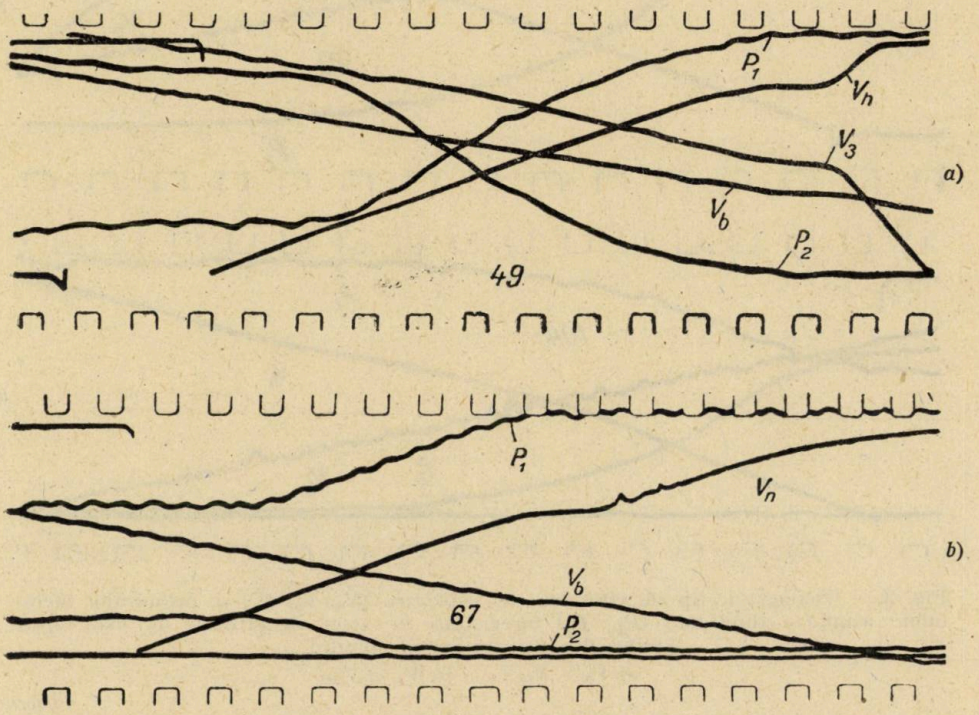


Fig. 2. — Oscilograme tip ale vitezelor de deplasare (V_n, V_3 și V_b) și presiunilor metalului asupra cilindrilor (P_1, P_2) înregistrate în zona de prindere în cazul existenței jocului din sistema „cuplă-cilindru".

a) $V_0 > V_{bx}$; b) $V_0 < V_{bx}$.

V_b — viteza periferică a cilindrilor în momentul lovirii cu bara;

V_n — viteza capătului anterior al barei în timpul prinderii;

V_3 — viteza capătului posterior al barei în timpul prinderii;

V_0' — viteza barei după lovirea de cilindri;

$V_{bx} \simeq V_b \cdot \cos \alpha$ — proiecția orizontală a vitezei periferice a cilindrilor imediat înainte de lovirea cu bara;

V_b' — viteza periferică a cilindrilor după lovirea cu bara;

$V_{bx}' \simeq V_b' \cdot \cos \alpha$ — proiecția orizontală a vitezei periferice a cilindrilor după lovirea cu bara;

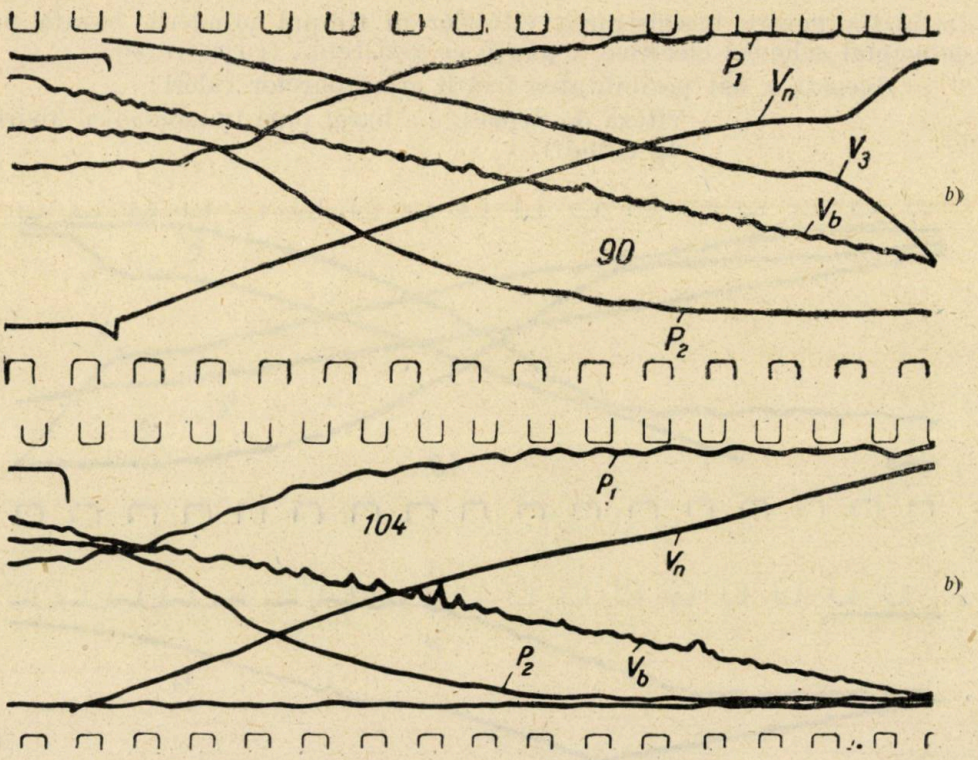


Fig. 3. — Oscilograme tip ale vitezelor de deplasare (V_n, V_3, V_b) și presiunilor metalului asupra cilindrilor (P_1, P_2) înregistrate în zona de prindere în cazul lipsei jocului din sistema „cuplă-cilindru".

a) $V_0 > V_{bx}$; b) $V_0 < V_{bx}$.

Tabela

Nr. crt.	Nr. eșantionului	$\frac{\Delta h}{h_0}$ %	G_n kg	t °C	t_{03} s	t_{0b} s	Δt s
1	11	81,6	0,624	1 150	0,027	0,023	0,0075
2	21	76,7	0,623	1 050	0,028	0,0228	0,0060
3	32	27,8	0,626	1 050	0,028	0,0226	0,0075
4	35	71,7	0,626	950	0,025	0,022	0,0055
5	47	26,3	0,633	950	0,025	0,022	0,0065
6	52	74,8	0,647	850	0,024	0,0225	0,0047
7	64	36,0	0,636	850	0,0265	0,0221	0,0055
8	80	86,5	0,630	1 100	0,022	0,022	—
9	90	70,0	0,460	900	0,0035	—	—
10	104	74,0	0,450	900	—	—	—

Δt — timpul în care viteza barei își schimbă valoarea sa după lovire pînă la valoarea V_0';

t_{03} — timpul de oprire a barei după lovire;

t_{ob} — timpul de oprire a cilindrilor după lovire;

Δt_1 — timpul în care viteza barei crește pînă la valoarea vitezei periferice a cilindrilor.

Cercetările s-au efectuat atît pe cilindri netezi, cît și pe cilindri calibrați. Diametrul cilindrilor netezi a fost de 213 mm, iar diametrul maximal al cilindrilor calibrați a fost de 210,3 mm. În acest scop s-au folosit eșantioane din oțel marca St. 3; temperatura acestora a fost bine controlată și s-a menținut în intervalul 850 —1 150°C.

Barele au avut viteze de deplasare spre cilindri diferite; acest lucru s-a realizat cu ajutorul unui dispozitiv acționat de arcuri sau manual. În acest fel s-au obținut viteze de deplasare ale barelor mai mari ori mai mici decît viteza cilindrilor. În experiențele noastre, raportul $\frac{V_0}{V_b} = 0{,}5 \div 5{,}0$. Alături de factorul viteză, o influență substanțială a avut-o prezența sau lipsa jocului în sistemul „cuplă-cilindru", cît și valoarea acestui joc.

Oscilogramele obținute (fig. 2, 3) au fost prelucrate, obținîndu-se curbe (fig. 4, 5) care reprezintă schimbarea vitezelor V_n și V_{bx}' pe lungimea zonei de prindere. Ele au fost construite ca tangenta unghiului de înclinare la curbele care caracterizează vitezele respective, înregistrate pe peliculă. Rezultatele experimentărilor sînt cuprinse în tabela 1.

În timpul prelucrării oscilogramelor s-au observat următoarele fenomene:

1. Cînd deplasarea barei s-a făcut în condițiile $V_0 > V_{bx}$, bara se oprea, adică $V_0' = 0$. În acest caz, $t_{ob} = 0$ și $t_{03} > 0$.

1

Δt_1 s	V_0 m/s	V_{bx} m/s	α grad	β grad	σ_c kgf/mm²	Observații
0,065	0,800	0,306	25°23′	24°20′	3,3	Deplasare mecanică, cilindri netezi
0,062	0,915	0,308	24°36′	26°36′	4,8	
0,020	1,075	0,328	14°50′	26°36′	4,8	„ „
0,054	1,010	0,310	23°50′	28°35′	6,8	„ „
0,01	1,000	0,326	15°45′	28°35′	6,8	„ „
0,06	1,160	0,309	24°20′	28°00′	9,2	„ „
0,028	1,100	0,327	16°50′	28°00′	9,2	„ „
0,068	0,150	0,304	26°10′	25°40′	4,1	Deplasare manuală, cilindri netezi
0,0715	0,705	0,320	21°30′	28°10′	8,1	Deplasare mecanică, calibru
0,0775	0,190	0,320	24°36′	28°10′	0,1	Deplasare manuală, calibru

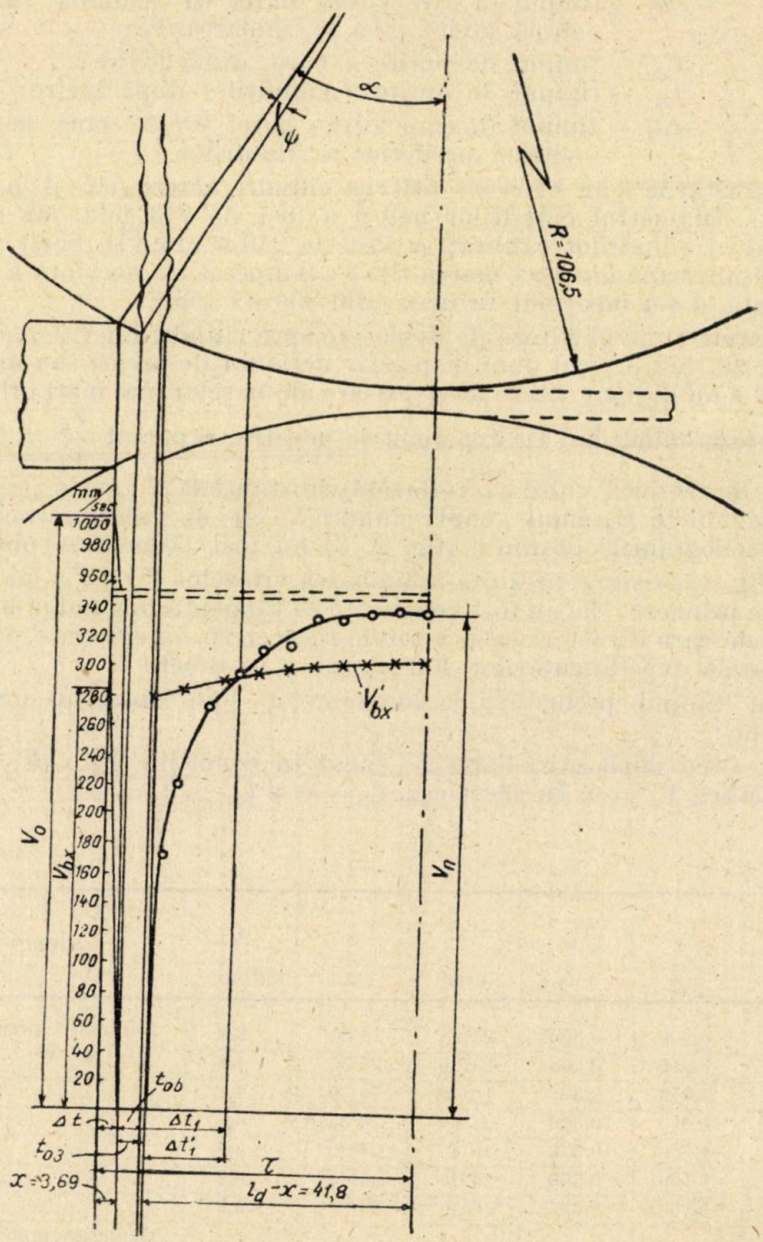


Fig. 4 *a*. — Schimbarea vitezelor metalului şi a cilindrilor în zona de prin-dere în cazul existenţei jocului în sistema „cupă-cilindru" :

$V_0 > V_{bx}$

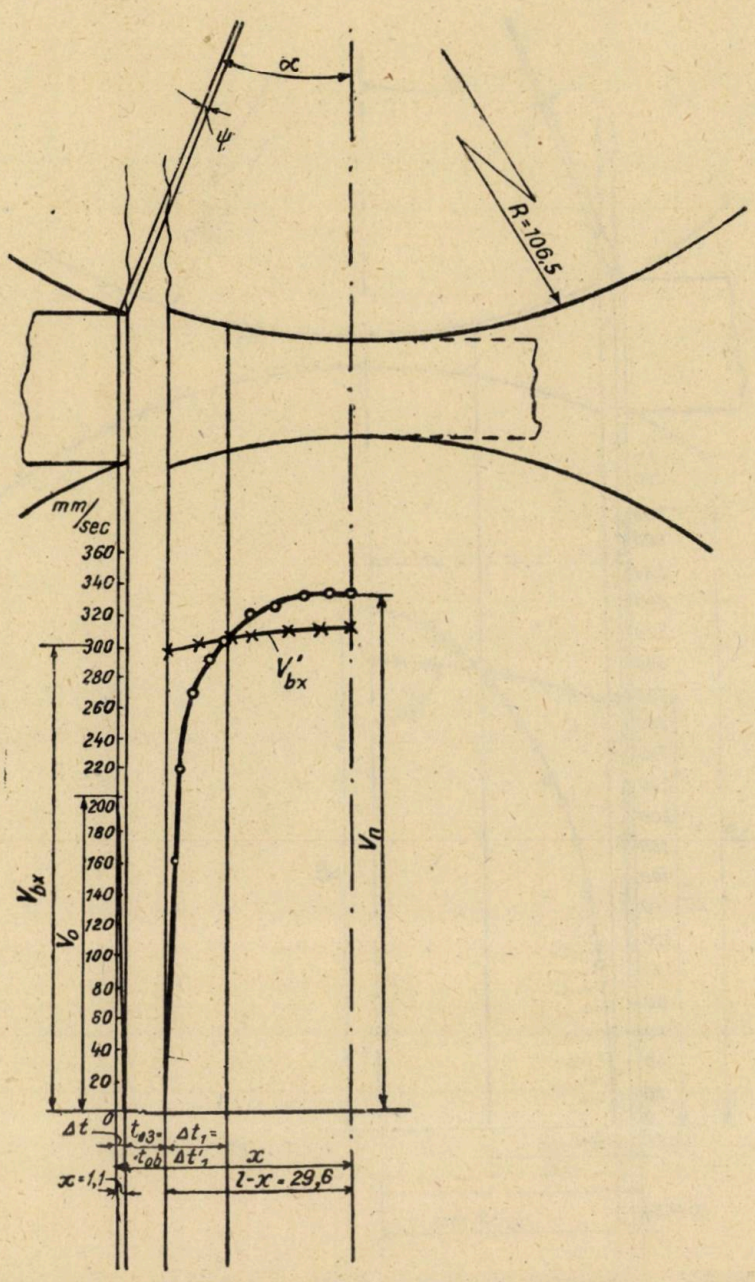


Fig. 4 *b*. — Schimbarea vitezelor metalului şi a cilindrilor în zona de prindere în cazul existenţei jocului în sistema „cuplă-cilindru"
$V_0 < V_{bx}$

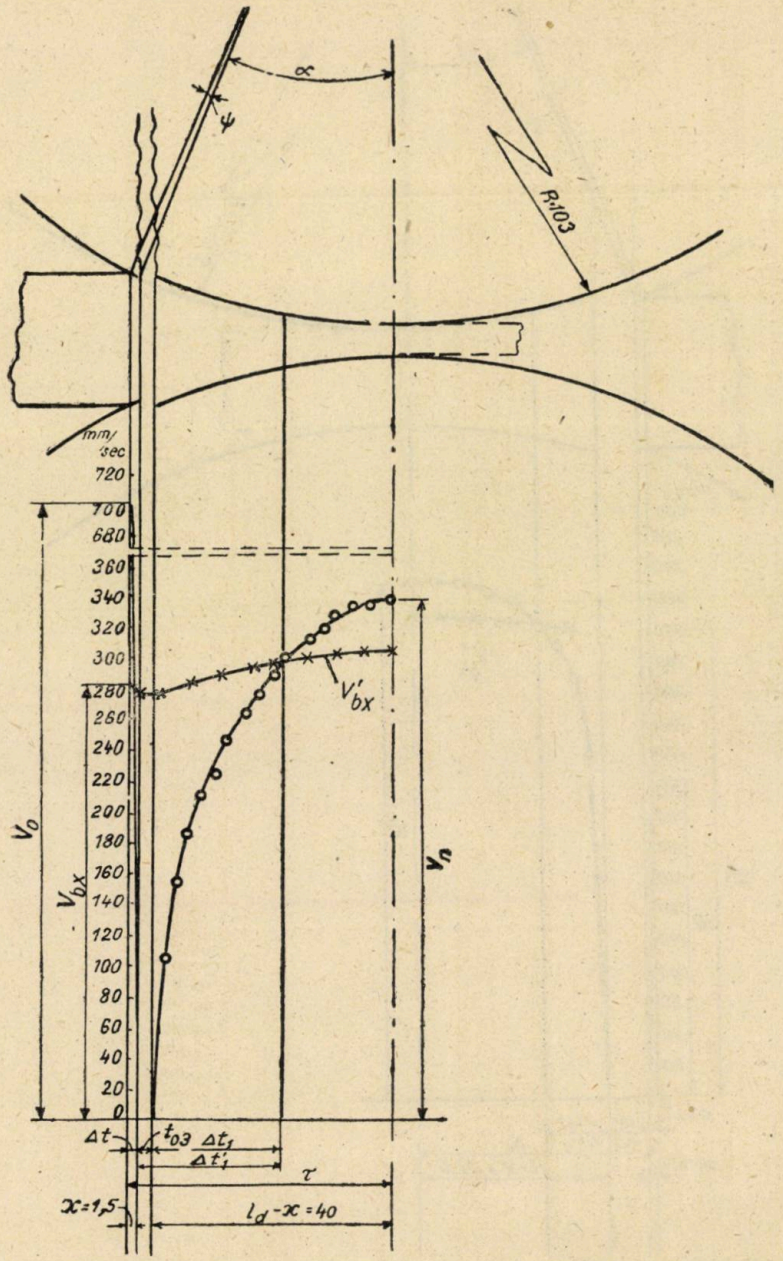


Fig. 5 *a*. — Schimbarea vitezelor metalului şi a cilindrilor în zona de prindere în cazul lipsei jocului în sistemul „cuplă-cilindru" :

$$V_0 > V_{bx}$$

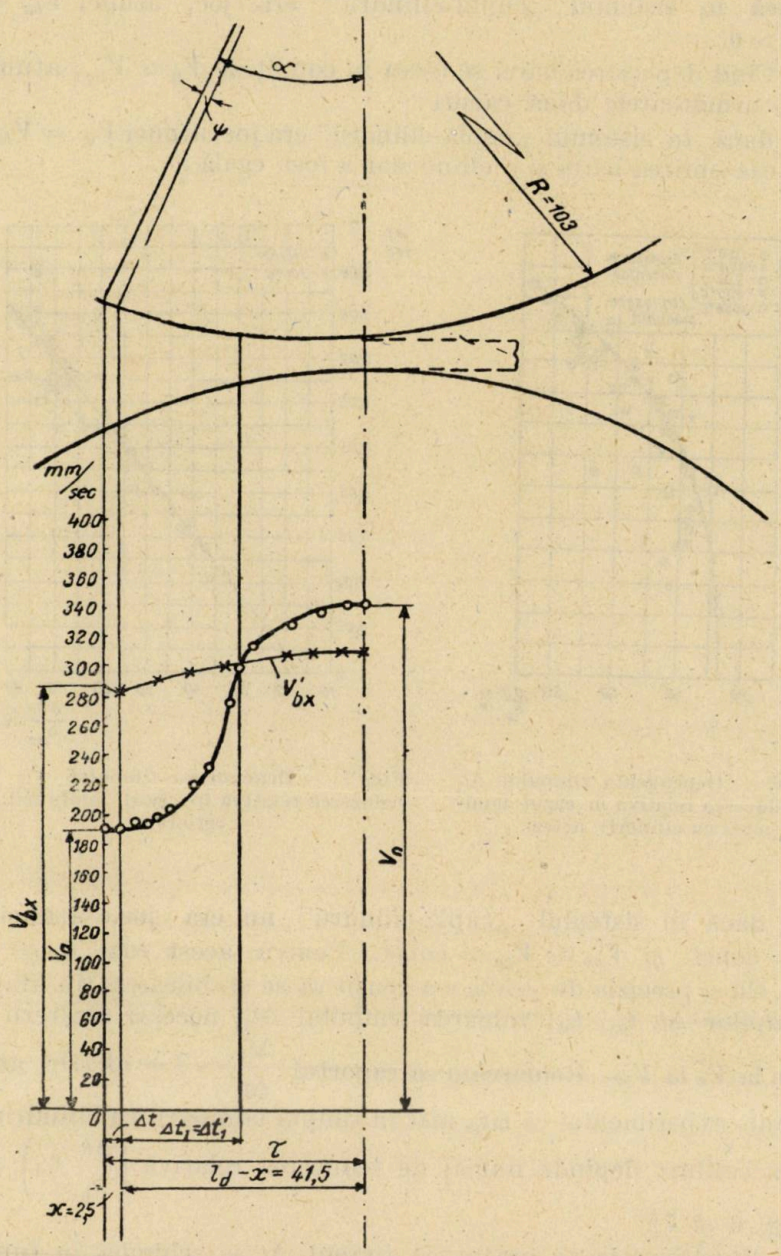


Fig. 5 *b*. — Schimbarea vitezelor metalului şi a cilindrilor în zona de prindere în cazul lipsei jocului în sistemul „cuplă-cilindru”:

$$V_o < V_{bx}$$

Dacă în sistemul „cuplă-cilindru" era joc, atunci $V'_{bx} = 0$ şi $t_{03} > t_{0b} > 0$.

2. Cînd deplasarea barei se făcea în condiţiile $V_0 \simeq V_{bx}$, atunci s-au observat următoarele două cazuri:

a) dacă în sistemul „cuplă-cilindru" era joc, atunci $V'_0 = V'_{bx} = 0$; în acest caz oprirea barei şi a cilindrilor a fost egală;

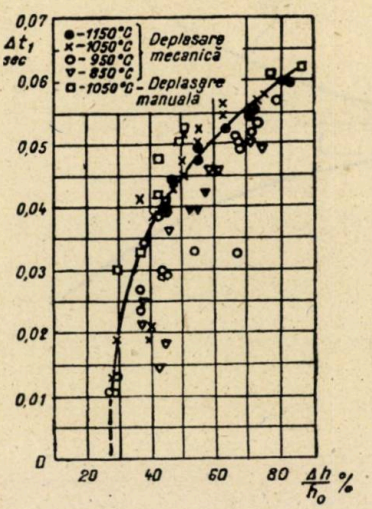


Fig. 6. — Dependenţa timpului Δt_1 de reducerea relativă în cazul laminării cu cilindrii netezi.

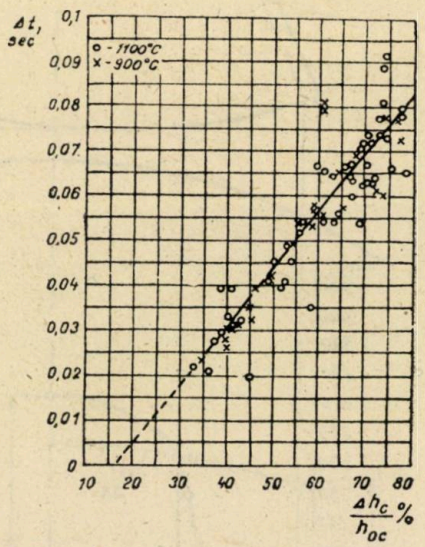


Fig. 7. — Dependenţa timpului Δt_1 de reducerea relativă în cazul laminării în calibre.

b) dacă în sistemul „cuplă-cilindru" nu era joc, atunci $V'_0 = V_0 = \text{const.}$ şi $V'_{bx} \simeq V_{bx} \simeq \text{const.}$ Pentru acest caz, $t_{03} = t_{0b} = 0$.

3. Cu o precizie de $\pm 5\%$ s-a reuşit să se stabilească (în afara valorilor timpilor Δt, t_{03}, t_{0b}) valoarea timpului Δt_1, necesar creşterii vitezei barei de la V'_0 la V'_{bx}. Remarcăm că raportul $\frac{\Delta t_1}{\Delta t} = 3 \div 13$. De asemenea s-a stabilit experimental că Δt_1, atît în timpul laminării cu cilindrii netezi, cît şi în calibre, depinde numai de reducerea relativă $\left(\frac{\Delta h}{h_0}\,\%\right)$ a barei (vezi fig. 6 şi 7).

4. Experienţele au arătat că timpul Δt se schimbă în funcţie de schimbarea temperaturii, vitezei de deplasare a barei, greutăţii metalului şi reducerii relative.

ANALIZA INTERACȚIUNII DE FORȚĂ A METALULUI LAMINAT ȘI CILINDRILOR ÎN TIMPUL PRINDERII

Analizînd schema forțelor în timpul prinderii, în cazul general vor acționa următoarele forțe (vezi fig. 8 și 9):

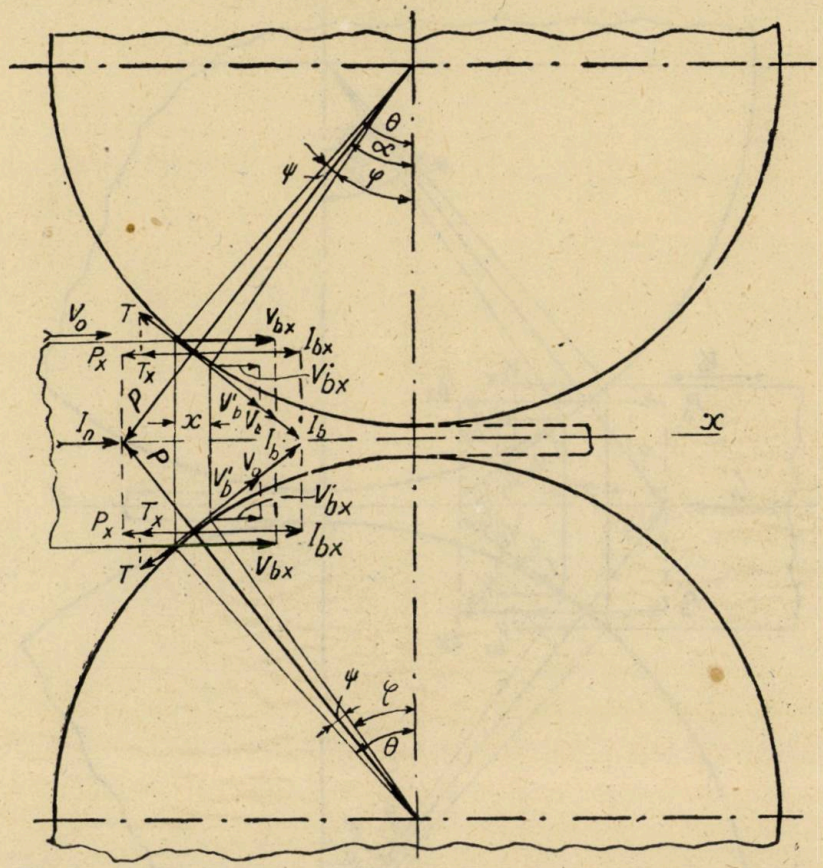


Fig. 8. — Schema forțelor care acționează în momentul prinderii în condiția $V_o > V_{bx}$.

Forța P, variabilă pe arcul zonei de prindere, ia naștere ca un rezultat al presiunii metalului în deformare asupra cilindrilor. În momentul inițial al prinderii, cînd muchiile capătului anterior se turtesc, ea poate fi determinată ca:

$$P = S \cdot \sigma_s, \tag{1}$$

unde

σ_s este rezistența muchiilor barei la turtire în kgf/mm²;
S — suprafața muchiilor turtite în mm².

În cazul turtirii muchiilor, rezistenţa metalului se calculează după formula:

$$\sigma_s = 1{,}15 \cdot 1{,}785 \cdot \sigma_c, \qquad (2)$$

unde σ_c este limita de curgere a metalului la temperatura dată.

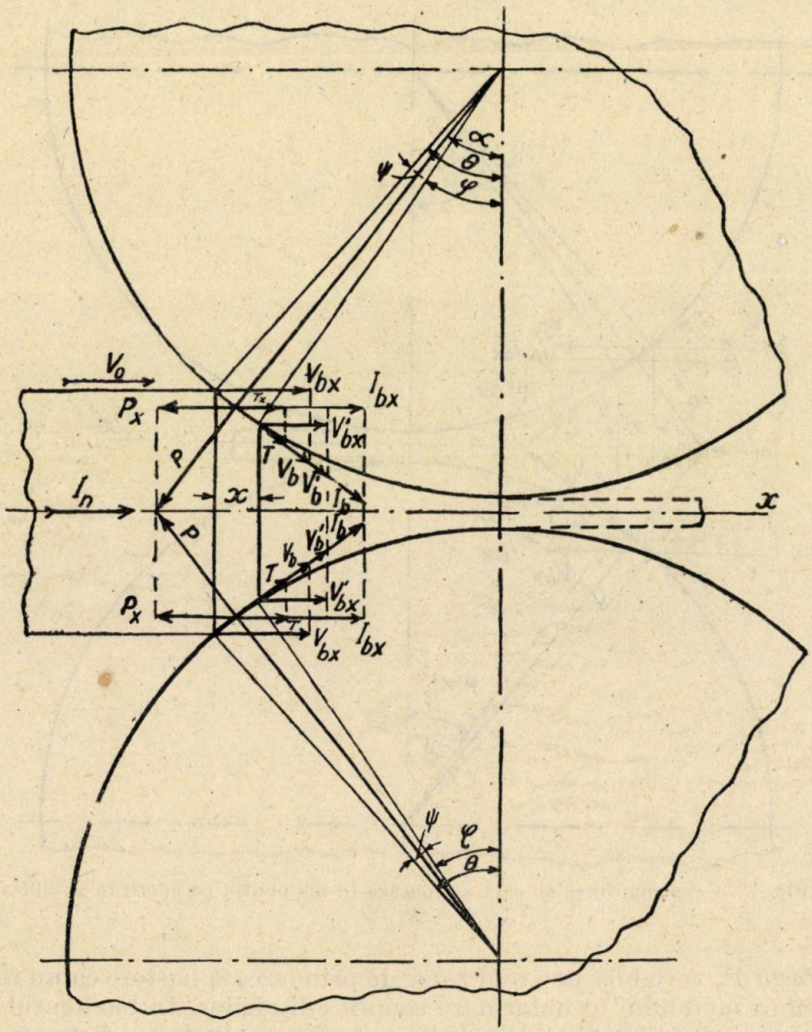


Fig. 9. — Schema forţelor care acţionează în momentul prinderii în condiţia

$$V_0 < V_{bx}.$$

Forţa de împingere (Q), care influenţează asupra prinderii, deoarece dă naştere unei forţe de frecare între metal şi cilindri.

Forța de inerție (I). Majoritatea autorilor neglijează această forță, dar experiențele noastre au arătat că acest lucru se poate face numai în anumite condiții.

La analiza condițiilor de prindere, forțele de inerție trebuie privite în timp:

a) în momentul atingerii cu cilindrii, pe perioada Δt viteza V_0 cade brusc, de aceea direcția forței de inerție coincide cu direcția mișcării barei;

b) viteza V_0' crește, ajungînd la valoarea V_{bx}' în timpul Δt_1. În acest caz sensul de acționare a forței de inerție nu coincide cu mișcarea barei. Accelerația are o valoare neînsemnată, de aceea $I = 0$.

Prin urmare, efectul acționării forței de inerție trebuie să fie luat în seamă numai în cazul *a*, care ajută la turtirea muchiilor și prinderea metalului.

Forța de frecare (T). În momentul prinderii, ea poate acționa în direcții diferite [2]. Dacă $V_0 > V_{bx}$, atunci T împiedică prinderea. Dacă $V_0 = V_{bx}$, atunci $T \simeq 0$, deoarece lipsesc deplasările reciproce pe suprafața de contact a metalului cu cilindrii. Dacă $V_0 < V_{bx}$, forța de frecare ajută prinderea.

Pentru a analiza cazul general, proiectăm toate forțele pe axa de laminare OX (folosind semnul + pentru forțele ce acționează în sensul laminării și semnul — pentru forțele ce acționează în sensul contrar laminării).

Introducem notațiile (fig. 8, 9):

I_n — forța de inerție a barei în momentul atingerii ei de cilindri;
I_{bx} — proiecția orizontală a forței de inerție a cilindrilor;
T_x — proiecția orizontală a forței de frecare T;
P_x — idem a forței P;
α — unghiul de aplicare a forței P la turtirea muchiilor;
Θ — unghiul de prindere;
φ — unghiul poziției laturii anterioare a suprafeței turtite;
ψ — unghiul de turtire al capătului barei;
b_0 — lățimea inițială a barei;
x — proiecția orizontală a înălțimii suprafeței turtite.

Ecuația de echilibru a forțelor care acționează în momentul prinderii:

$$Q + I \pm 2 \cdot T_x - P_x = 0. \tag{3}$$

În această ecuație avem:

$$P_x = P \cdot \sin \alpha, \tag{4}$$

$$T_x = T \cdot \cos \alpha = P \cdot \operatorname{tg} \beta \cdot \cos \alpha. \tag{5}$$

După introducerea expresiilor (4) și (5) în (3) obținem:

$$Q + I = \frac{2 \cdot P}{\cos \beta} \cdot (\sin \alpha \cdot \cos \beta \pm \sin \beta \cdot \cos \alpha).$$

Socotind forţa de împingere egală cu 0 (lucru respectat în experienţele noastre), obţinem:

$$I = \frac{2 \cdot P}{\cos \beta} \cdot (\sin \alpha \cdot \cos \beta \pm \sin \beta \cdot \cos \alpha). \tag{6}$$

În formula (6) sînt două valori necunoscute: I şi P, de aceea va trebui să mai găsim o ecuaţie. Aceasta va fi egalitatea (1) în aspect transformat.

FENOMENE DINAMICE ALE PRINDERII METALULUI DE CĂTRE CILINDRI

Forţa de inerţie poate fi reprezentată astfel:

$$I = I_n + I_{bx} = m_n \cdot a_n + 2 \cdot m_b \cdot a_b = \frac{1}{g} \cdot (G_n \cdot a_n + 2G_b \cdot a_b), \tag{7}$$

unde:

m_n şi m_b este masa barei şi a cilindrilor;
G_n şi G_b — greutatea barei şi a cilindrilor;
a_n şi a_b — acceleraţia barei şi a cilindrilor;
g — acceleraţia gravităţii.

În intervalul de timp Δt putem socoti:

$$a_n = \frac{dV_0}{dt} \simeq \frac{V_0 - V_0'}{\Delta t}; \quad a_b = \frac{dV_{bx}}{dt} \simeq \frac{V_{bx} - V_{bx}'}{\Delta t}. \tag{8}$$

După înlocuirea expresiilor (8) în (7) obţinem:

$$I = \frac{1}{g \cdot \Delta t} \cdot [G_n \cdot (V_0 - V_0') + 2 \cdot G_b \ (V_{bx} - V_{bx}')]. \tag{9}$$

În egalitatea (1) trebuie să ştim suprafaţa muchiilor turtite. Aceasta se determină din relaţii geometrice, dacă se socoteşte că lăţimea barei după turtire va fi egală cu cea iniţială (b_0):

$$S = b_0 \frac{V_0 + V_0'}{2 \cdot \cos \alpha} \cdot \Delta t. \tag{10}$$

Folosind în formula (6) egalităţile (1), (9) şi (10), după transformări simple, obţinem formula pentru determinarea duratei de acţionare a forţei de inerţie în timpul lovirii barei şi a cilindrilor în cazul general:

$$\Delta t = \sqrt{\frac{G_n (V_0 - V_0') + 2 \cdot G_b (V_{bx} - V_{bx}')}{b_0 \cdot g \cdot \sigma_s \cdot (V_0 + V_0') (\operatorname{tg} \alpha + \operatorname{tg} \beta)}}. \tag{11}$$

Funcţia obţinută (11) reflectă factorii fizici de bază care determină timpul Δt.

Din experienţe reiese că trebuie să analizăm trei cazuri particulare:

$$a)\ V_0 > V_{bx} = V_b \cdot \cos\Theta = V_b \cdot \cos\left(\alpha + \frac{\psi}{2}\right) \simeq V_b \cdot \cos\alpha.$$

Atunci din ecuaţiile (6) şi (11), socotind $V_0' = 0$, obţinem:

$$\Delta t = \sqrt{\frac{G_n V_0 + 2 \cdot G_b \cdot (V_{bx} - V_{bx}')}{b_0 \cdot g \cdot \sigma_s \cdot V_0 \cdot (\operatorname{tg}\alpha + \operatorname{tg}\beta)}}. \qquad (12)$$

În cazul motoarelor sincrone $V_{bx} = V_{bx}'$ şi

$$\Delta t = \sqrt{\frac{G_n}{b_0 \cdot g \cdot \sigma_s \cdot (\operatorname{tg}\alpha + \operatorname{tg}\beta)}}. \qquad (13)$$

Dacă în sistemul „cuplă-cilindru" este joc, atunci:

$$\Delta t = \sqrt{\frac{G_n \cdot V_0 + 2 \cdot G_b \cdot V_{bx}}{b_0 \cdot g \cdot \sigma_s \cdot V_0 \cdot (\operatorname{tg}\alpha + \operatorname{tg}\beta)}}. \qquad (14)$$

În formulele deduse (12) — (14), toate valorile sînt cunoscute (fie că o parte din ele le primim după nevoile tehnologice, fie că le calculăm după alte date din literatură).

Din egalitatea (11), valoarea V_{bx}' poate fi egală cu V_{bx} în cazul motoarelor sincrone. În cazul motoarelor asincrone, V_{bx}' este funcţia de alunecare a motorului, şi, cunoscînd momentul de solicitare M, determinăm viteza de rotaţie a cilindrilor. Caracteristicile electromotoarelor sînt date în cataloage speciale.

b) Viteza de deplasare a barei este egală cu viteza cilindrilor, deci $V_0 = V_{bx}$ şi $T_x = 0$. Dacă în sistemul „cuplă-cilindru" nu este joc, forţa de inerţie va fi egală cu zero.

Astfel, pentru realizarea prinderii metalului este nevoie de o forţă de împingere:

$$Q = 2 \cdot P \cdot \sin\alpha. \qquad (15)$$

Dacă în sistemul „cuplă-cilindru" este joc, atunci $V_o' = V_{bx}' = 0$ şi durata acţionării forţei de inerţie din formula (11)

$$\Delta t = \sqrt{\frac{G_n \cdot V_0 + 2 \cdot G_b \cdot V_{bx}}{b_0 \cdot g \cdot \sigma_s \cdot V_0 + \operatorname{tg}\alpha}}. \qquad (16)$$

c) Viteza de deplasare a barei este mai mică decît viteza cilindrilor. În acest caz, dacă în sistemul „cuplă-cilindru" nu este joc, după cum arată experienţele, forţa de inerţie va fi egală cu zero. Prinderea se poate realiza în condiţia $\alpha \leqslant \beta$.

Dacă în sistemul „cuplă-cilindru" este joc, atunci apare forţa de frecare tangenţială şi se creează o forţă de inerţie care ajută prinderea. Durata de acţionare a acestei forţe se determină din (1), (9) şi (10).

UNGHIUL DE TURTIRE

Analiza schemelor de prindere și a condițiilor de echilibru al forțelor dau posibilitatea deducerii formulei pentru determinarea unghiului de turtire al barei (fig. 8). Acest lucru este important pentru laminare, deoarece, creîndu-se o forță suplimentară — forța de inerție — prin mărirea vitezei de deplasare a barei în cilindri, putem mări unghiul de prindere, ceea ce duce la mărirea productivității laminorului.

Din relații geometrice (fig. 8 și 9) obținem:

$$\psi = \frac{V_0}{D} \cdot \Delta t, \tag{17}$$

unde D este diametrul cilindrilor.

Din exemple de calcul al forței de inerție și unghiului de turtire se poate observa că în anumite condiții această forță poate atinge valori însemnate.

TOLERANȚA LA SUPRAPUNERE A ELEMENTULUI PROFILULUI PERIODIC ȘI CALIBRELOR CILINDRILOR

Pentru laminarea în calibre cu profil periodic, o importanță deosebită are toleranța la suprapunerea elementelor profilului periodic cu elementele gravurii de pe cilindri. Viteza de deplasare a barei și momentul deplasării trebuie așa fel alese ca să se evite rebuturi însemnate, deoarece prinderea poate avea loc după ce începutul figurii de pe cilindri se găsește în afara zonei de deformare.

Toleranța de suprapunere este determinată de alunecarea metalului pe cilindri. În timp, aceasta va fi perioada căderii vitezelor de deplasare a barei și cilindrilor pînă la valorile V_0' și V_{bx} (în cazul $V_0 > V_{bx}$, $V_0' = 0$).

Menționăm că laminoarele pentru profile periodice nu au joc în sistemul „cuplă-cilindru" și că abaterea la suprapunere trebuie analizată numai pentru cazul $V_0 > V_{bx}$ (în cazul $V_0 = V_{bx}$ trebuind să se respecte numai momentul deplasării).

Adoptăm următoarele notații:

x — drumul parcurs de bară în timpul Δt;

x' — drumul parcurs de cilindri în timpul Δt în condiția $V_{bx} = \text{const}$;

x'' — drumul parcurs de cilindri în timpul opririi barei (t_{03}).

Abaterea la suprapunere se poate reprezenta ca o sumă:

$$A = (x' + x'') - x. \tag{18}$$

Dacă exprimăm elementul de „drum" prin vitezele medii, după transformări obținem:

$$A = V_{bx}(\Delta t + t_{03}) - \frac{V_0}{2} \cdot \Delta t. \tag{19}$$

De aici putem determina viteza de deplasare a barei necesară pentru a asigura respectarea unei abateri fixate tehnologic. Ea se deduce din (19):

$$V_0 = \frac{2}{\Delta t} \cdot [V_{bx}(\Delta t + t_{03}) - A]. \tag{20}$$

Experimental t_{03} se schimbă în intervale înguste şi, orientativ, poate fi luat egal cu $5 \cdot 10^{-3}$ s.

CONCLUZII

1. Analiza datelor experimentale obţinute a dat posibilitatea să găsim formule pentru calculul orientativ al duratei acţiunii forţei de inerţie şi o dată cu aceasta să determinăm valoarea acestei forţe atît în prezenţa, cît şi în absenţa jocului în sistemul „cuplă-cilindru".

2. Calculul forţei de inerţie este raţional să fie făcut pentru mase mari supuse laminării şi în cazul folosirii vitezelor de deplasare a metalului supus deformării, relativ mari.

3. S-a obţinut formula pentru calculul unghiului de turtire şi s-a demonstrat că, mărind forţa de inerţie, se poate realiza prinderea metalului de către cilindrii laminorului la unghiuri mari, fapt de o deosebită importanţă practică.

4. Pe cale experimentală s-au obţinut curbe care caracterizează schimbarea vitezei de deplasare a metalului şi cilindrilor în timpul prinderii.

5. În urma analizei deplasărilor reciproce ale metalului şi cilindrilor s-au dedus formule pentru determinarea abaterii la suprapunerea elementelor profilului periodic şi calibrelor de pe cilindri, sau, invers, pentru determinarea vitezei de deplasare a barei, necesară asigurării unei abateri dinainte stabilite.

BIBLIOGRAFIE

1. В. С. Смирнов, В. Д. Дурнев, В. П. Кашевски, *Продольная периодическая прокатка*, Москва-Ленинград, Машгиз, 1961.
2. А. П. Чекмариов, П. В. Фирсов, *Принудительный захват металла валками при прокатке*, în *Обработка металлов давлением*, ед. 4, Днепропетровск, 1956.

INFLUENȚA VARIAȚIILOR DE TEMPERATURĂ ASUPRA LINIEI DE CALE FERATĂ SUDATĂ CONTINUU

DE

C. C. TEODORESCU

PROFESOR EMERIT
INSTITUTUL POLITEHNIC BUCUREȘTI

INTRODUCERE

Linia ferată sudată continuu este liberă la cele două extremități și poate să se dilate, dar mijlocul ei, care este destul de îndepărtat de cele două extremități, rămîne fix. Dilatarea liberă este totuși împiedicată, căci traversele opun o rezistență la deplasarea longitudinală.

Într-o primă soluție s-a considerat această rezistență uniform distribuită pe porțiunea de linie care se deplasează și care se numește lungimea de respirație. Dar cum măsurătorile experimentale nu acopăr perfect formulele stabilite în această ipoteză, s-au căutat alte mijloace de a ataca problema.

O ipoteză admisă și aplicată în problemele de rezistență a materialelor este ipoteza mediului elastic. Vom pune problema în ecuație, presupunînd balastul ca un mediu elastic, caracterizat prin constanta sa, care ne dă relația de proporționalitate între forțe și deplasări.

PUNEREA ÎN ECUAȚIE

Vom considera axa căii rectilinie, iar traversele le vom numerota începînd de la capătul liber. În momentul așezării liniei, la temperatura de montaj t_0, calea este liberă de orice efort. Dar cînd temperatura variază, cu $\theta = t - t_0$, șina se dilată. Traversele se opun la această deplasare, se naște o rezistență longitudinală, pe care o vom lua în considerare prin

St. cerc. metalurg. tom. 9, nr. 2, p. 223–251, București, 1964.

forțele acționînd în chiar axa șinei, în puncte echidistante, a fiind distanța dintre axele traverselor (fig. 1).

Aceste reacțiuni fiind necunoscute, avem un sistem static nedeterminat cu n necunoscute.

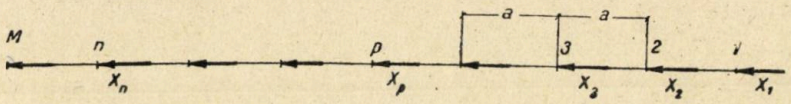


Fig. 1. — Schema de calcul pentru sistemul static nedeterminat.

Se poate ușor scrie deplasarea traversei de ordinul p, care se exprimă prin dilatarea porțiunii Mp, de lungime $(n-p)a$, sub acțiunea temperaturii $\theta = t - t_0$

$$\alpha(n-p)a\theta$$

și prin scurtarea produsă de forțele ce revin acestei porțiuni

$$\frac{X_1 + X_2 \ldots + X_p}{EA} a + \frac{X_1 + X_2 \ldots X_p + X_{p+1}}{EA} a + \ldots +$$

$$+ \frac{X_1 + X_2 + \ldots X_n}{EA} a.$$

Vom putea deci scrie

$$u_p = \alpha(n-p)a\theta - \frac{a}{EA}\{(n-p)X_1 + (n-p)X_2 + \ldots + (n-p)X_p +$$

$$+ (n-p+1)X_{p+1} + \ldots + X_n\}.$$

Cu ipoteza elastică

$$u_p = kX_p, \tag{1}$$

unde k este coeficientul balastului, se pot grupa necunoscutele și, punînd notațiile

$$\frac{kEA}{a} = \gamma, \qquad EA\alpha = \beta, \tag{2}$$

se obține:

$$(n-p)X_1 + (n-p)X_2 + \ldots + (n-p+\gamma)Xp +$$

$$(n-p+1)X_{p+1} + l + \ldots + X_n = (n-p)\beta\theta. \tag{3}$$

Scriind această relație pentru $p = 1, 2, 3, \ldots, n$, se obține un sistem de n ecuații cu n necunoscute

$$\begin{aligned}
(n+\gamma)X_1 + (n-1)X_2 + (n-2)X_3 + \ldots + X_n &= n\beta\theta \\
(n-1)X_1 + (n-1+\gamma)X_2 + (n-2)X_3 + \ldots + X_n &= (n-1)\beta\theta \\
\ldots \qquad \ldots \qquad \ldots & \qquad (4) \\
2X_1 + 2X_2 + \ldots + (2+\gamma)X_{n-1} + X_n &= 2\beta\theta \\
X_1 + X_2 + \ldots + (1+\gamma)X_n &= \beta\theta.
\end{aligned}$$

REZOLVAREA SISTEMULUI (4)

Soluția sistemului este dată de regula lui Cramer

$$X_p = \frac{\Delta_n^p}{\Delta_n} \beta \theta, \tag{5}$$

în care Δ_n este determinantul coeficienților

$$\Delta_n = \begin{vmatrix} n+\gamma & n-1 & n-2 & \dots & 2 & 1 \\ n-1 & n-1+\gamma & n-2 & \dots & 2 & 1 \\ \dots & \dots & & & & \\ 2 & 2 & 2 & \dots & 2+\gamma & 1 \\ 1 & 1 & 1 & \dots & 1 & 1+\gamma \end{vmatrix}$$

iar Δ_n^p este determinantul obținut prin înlocuirea coloanei p cu termenii din membrul al doilea al sistemului (4).

Vom stabili niște formule de recurență, care ne vor permite calculul *).

Dacă, în determinantul Δ_n, scădem coloana a doua din prima, a treia din a doua și așa mai departe, obținem

$$\Delta_n = \begin{vmatrix} 1+\gamma & 1 & 1 & \dots & 1 & 1 & 1 \\ -\gamma & 1+\gamma & 1 & \dots & 1 & 1 & 1 \\ 0 & -\gamma & 1+\gamma & \dots & 1 & 1 & 1 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & -\gamma & 1+\gamma & 1 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & -\gamma & 1+\gamma \end{vmatrix}$$

Efectuînd aceeași operație asupra liniilor

$$\Delta_n = \begin{vmatrix} 1+2\gamma & -\gamma & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ -\gamma & 1+2\gamma & -\gamma & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\gamma & 1+2\gamma & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & -\gamma & 1+2\gamma & -\gamma \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & -\gamma & 1+\gamma \end{vmatrix}$$

*) Rezolvarea sistemului (4) a fost făcută de prof. dr. Radu Bădescu și prezentată într-o comunicare făcută la sesiunea științifică la Institutul de căi ferate, 19 aprilie 1959 : C. C. Teodorescu și R. Bădescu, *Determinarea eforturilor produse de variația de temperatură în calea fără joante.*

Dacă dezvoltăm acest determinant după prima linie

$$\Delta_n = (1+2\gamma)\Delta_{n-1} + \gamma \begin{vmatrix} -\gamma & 0 & 0 & . . & 0 & 0 \\ 0 & -\gamma & 1+2\gamma & - & 0 & 0 \\ - & - & -\gamma & - & - & - \\ 0 & 0 & 0 & - & 1+2\gamma & -\gamma \\ 0 & 0 & 0 & - & -\gamma & 1+\gamma \end{vmatrix}$$

şi dacă se dezvoltă şi ultimul determinant

$$\Delta_n = (1+2\gamma)\,\Delta_{n-1} + \gamma^2\,\Delta_{n-2} \tag{6}$$

şi se observă că avem

$$\Delta_0 = 1, \quad \Delta_1 = 1+\gamma, \quad \Delta_2 = \gamma^2 + 3\gamma + 1, \ldots$$

În ceea ce priveşte determinantul Δ_n^p, care se află la numărător în formula (5)

$$\Delta_n^p = \begin{vmatrix} n+\gamma & - & n & - & 1 \\ n-1 & - & n-1 & - & 1 \\ n-2 & - & n-2 & - & 1 \\ - & - & - & - & - \\ 3 & - & 3 & - & 1 \\ 2 & - & 2 & - & 1 \\ 1 & - & 1 & - & 1+\gamma \end{vmatrix}$$

observăm că prima coloană se împarte în două părţi, scriind

$$\begin{matrix} n+ & \gamma \\ n-1+ & 0 \\ n-2+ & 0 \\ \ldots\ldots & \end{matrix}$$

şi deci determinantul se împarte în două părţi, din care a doua este nulă, căci coloanele 1^a şi p^a sînt identice. Deci

$$\Delta_n^p = \begin{vmatrix} \gamma & n-1 & - & n & - & 1 \\ 0 & n-1+\gamma & - & n-1 & - & 1 \\ 0 & n-2 & - & n-2 & - & 1 \\ . . & . . & - & . . & & . . \\ 0 & 2 & - & 2 & - & 1 \\ 0 & 1 & - & 1 & - & 1+\gamma \end{vmatrix}$$

și, dezvoltînd după prima coloană, avem

$$\Delta_n^p = \gamma\, \Delta_{n-1}^{p-1}, \tag{7}$$

relație de recurență, care poate fi repetată :

$$\Delta_n^p = \gamma\, \Delta_{n-1}^{p-1} = \gamma^2 \Delta_{n-2}^{p-2} \cdot \; . \; . = \gamma^{n-1} \Delta_{n-p+1}^1,$$

iar ultimul determinant are forma

$$\Delta_{n-p+1}^1 = \begin{vmatrix} n-p+1- & n-p & - & 1 \\ n-p & - & n-p+\gamma & - & 1 \\ - & - & - & - & - \\ 1 & - & 1 & -1+\gamma \end{vmatrix}$$

Întrucît prima coloană poate fi împărțită în două

$$\begin{matrix} n-p+1+\gamma & -\gamma \\ n-p & 0 \\ - & - \\ 1 & 0 \end{matrix}$$

determinantul se împarte în două

$$\Delta_{n-p+1}^1 = \Delta_{n-p+1} - \gamma\, \Delta_{n-p}.$$

Deci, folosind relația (7), scriem

$$\Delta_n^p = \gamma^{p-1}\, \Delta_{n-p+1} - \gamma^p\, \Delta_{n-p}. \tag{8}$$

Soluția (5) poate fi scrisă deci

$$X_p = \frac{\gamma^{p-1} \Delta_{n-p+1} - \gamma^p\, \Delta_{n-p}}{\Delta_n} = \varkappa_n^p \beta\theta, \tag{9}$$

în care $p = 1, 2, 3 \ldots n$.

Coeficientul $\varkappa_n^p$ poate fi considerat ca un *factor de influență*, care ne dă influența variației de 1°C asupra forței ce lucrează asupra traversei de ordinul p.

ȘINA DE LUNGIME INFINITĂ

Sistemul de ecuații (4) poate fi ușor rezolvat pentru $n = 3, 4, 5$ necunoscute, dar calculele devin obositoare și, pentru valori mari ale lui n, imposibil de efectuat.

În practică, lungimile sudate sînt de ordinul *Km*, deci numărul traverselor va fi de ordinul miilor.

Vom lua deci șina de lungime mare, cu un număr mare de traverse. Ultima ecuație a sistemului (4)

$$X_1 + X_2 + \ldots + X_n = \beta\theta\left(1 - \frac{\gamma^n}{\Delta_n}\right)$$

ne arată că efortul în intervalul al n-lea este

$$N = \sum_1^n X = \beta\theta = A\,E\alpha(t - t_0),$$

căci termenul γ^n / Δ_n tinde către zero pentru n foarte mare.

Vom putea deci lua n traverse active, așa fel ca

$$X_1 + X_2 + \ldots + X_n + \beta\theta\frac{\gamma^n}{\Delta_n} = \beta\theta,$$

unde restul

$$\beta\,\theta\,\frac{\gamma^n}{\Delta_n}$$

poate lua valori cît de mici vrem.

Am ales

$$\frac{\gamma^n}{\Delta_n} = 0{,}001 \qquad (10)$$

și atunci, dacă exprimăm forțele în kg, restul va fi de ordinul miimilor.

Pentru calculul numeric am făcut apel la mașina de calcul electronică CIFA de la Institutul de energie atomică, și aceasta a calculat valorile γ^n și Δ_n cu ajutorul relațiilor de recurență (6), oprind calculul la numărul n care ne dă restul de 0,001.

Cu ajutorul relației (9) s-au obținut atunci valorile coeficientului de influență $\varkappa_n^p$, pentru toate traversele active.

Teoretic, toate traversele se deplasează din cauza dilatației, dar forțele care pot fi luate practic în considerație, cu aproximația aleasă mai sus, ne dau un număr de traverse destul de mic.

Tabela 1 ne dă numărul n de traverse, pe care le vom numi traverse active, și cu ajutorul căruia vom face calculul pentru mai multe variante ale caracteristicii γ dată de relația (2).

Tabela 1

Numărul n de traverse active

γ	100	200	300	400	500	600
n	76	108	132	152	172	188
$k = \frac{\gamma\, a}{EA}\ 10^{-6}$	46	92	137	183	228	274
n_1	46	65	80	94	104	114

Pentru șina tip 49 kg, folosită curent, cu secțiunea $A = 62{,}48$ cm^2, și pentru diferența maximă de temperatură pentru verile calde $\theta_{max} = 40°C$, vom afla efortul maxim :

$$N = AE\alpha\theta_{max} = 62{,}48 \times 2{,}1 \times 10^6 \times 1{,}2 \times 10^{-5} \times 40 = 63\,000 \text{ kg},$$

iar restul pe care l-am neglijat va fi

$$\beta\theta\frac{\gamma^n}{\Delta_n} = 63\,000 \times 0{,}001 = 63 \text{ kg},$$

ceea ce ne dă o măsură a forțelor ce intră în joc.

Numărul de traverse active ne dă lungimea de respirație, care este de ordinul sutei de metri, ceea ce corespunde destul de bine cu indicațiile din practica feroviară.

Dacă alegem o altă precizie, de exemplu pentru rest valoarea 0,01, vom găsi pentru traverse numărul n_1, valori indicate în tabela 1.

DOMENIUL ELASTIC

El este caracterizat prin proporționalitatea între forțe și deplasări

$$u_p = kX_p,$$

în care este valabil sistemul (4).

Rezistențele longitudinale ale diferitelor traverse sînt date de

$$X_p = \varkappa_n^p \beta\theta,$$

iar valorile coeficientului de influență $\varkappa_n^p$, calculate cu ajutorul mașinii electronice, sînt date în tabela 2.

Domeniul elastic are o limită, care este rezistența longitudinală maximă R, pe care o traversă o poate opune la deplasare. Prima traversă este cea mai încărcată, deci, cînd forța X atinge limita R, sîntem la limita domeniului elastic.

Aceasta are loc pentru

$$X_1 = \varkappa_n^1 \beta\theta = R,$$

adică la temperatura

$$\theta_k = \frac{R}{\varkappa_n^1 \beta}. \tag{11}$$

Vom denumi această temperatură θ_k *treapta elastică* de temperatură (11) și domeniul elastic este valabil pentru

$$0 < \theta < \theta_k,$$

$$t_0 < t < t_k.$$

Luînd, de exemplu, ca rezistență longitudinală maximă $R = 500$ kg, avem temperaturile date în tabela 3.

Tabela 2

Valorile coeficientului de influență $\times \frac{n}{p} \times 10^{-3}$ din 10 în 10 traverse

Traversa	100	200	300	400	500	600
1	95,126	68,256	56,093	48,766	43,733	40,002
10	38,689	36,125	33,364	31,966	29,244	27,703
20	14,239	17,815	18,732	18,862	18,700	18,418
30	5,240	8,785	10,517	11,441	11,957	12,245
40	1,927	4,332	5,904	6,940	7,646	8,141
50	0,706	2,136	3,315	4,209	4,889	5,412
60	0,253	1,053	1,861	2,553	3,126	3,598
70	0,073	0,517	1,044	1,548	1,999	2,392
76	0,009	—	—	—	—	—
80	—	0,252	0,575	0,939	1,278	1,590
90	—	0,118	0,327	0,509	0,817	1,057
100	—	0,045	0,181	0,344	0,528	0,702
108	—	0,005	—	—	—	—
110	—	—	0,096	0,207	0,333	0,466
120	—	—	0,045	0,122	0,211	0,309
130	—	—	0,009	0,069	0,133	0,205
132	—	—	0,002	—	—	—
140	—	—	—	0,034	0,082	0,134
150	—	—	—	0,007	0,047	0,087
152	—	—	—	0,002	—	—
160	—	—	—	—	0,022	0,054
170	—	—	—	—	0,019	0,030
172	—	—	—	—	—	0,012
180	—	—	—	—	—	0,002
188	—	—	—	—	—	—

Tabela 3

Valorile treptei elastice de temperatură θ_k pentru diferiți γ

γ	100	200	300	400	500	600
θ_k	3°,338	4°,682	5°,661	6°,512	7°,261	7°, 939

Se vede că treapta elastică de temperatură θ_k crește cu γ, deci pentru balastul cu o constantă de compresibilitate k mai mare. Diferențele de temperatură obținute se pot ușor atinge în timpul zilei, și în aceste limite deplasările căii sînt elastice, deci se pot recupera în timpul variației de temperatură.

Efortul unitar într-un interval va fi

$$\sigma_p = \frac{N_p}{A} = \frac{\sum_1^n X}{A} \tag{12}$$

iar efortul unitar maxim va avea loc în intervalul din mijloc

$$\sigma_{max} = \sigma_n = \frac{\sum_1^n X}{A} = E\alpha(t - t_0). \tag{13}$$

Este interesant să calculăm deplasarea u_1 a primei traverse, adică a extremității libere a șinei

$$u_1 = na\alpha\theta - \frac{\sigma_1 a}{E} - \frac{\sigma_2 a}{E} - \ldots = a\left[n\alpha\theta - \frac{\sum_1^n \sigma}{E}\right]. \tag{14}$$

Aceste formule sînt valabile numai în domeniul elastic pentru temperaturi inferioare treptei elastice de temperatură. La limita domeniului elastic, pentru $\theta = \theta_k$ vom avea

$$u_1(\theta_k) = a\left(n\alpha\theta_k - \frac{\sum_1^n \sigma}{E}\right) = kR,$$

căci aci am atins rezistența maximă R în prima traversă. Vom avea la această temperatură

$$kR = \frac{a}{EA}\left(\frac{nR}{\varkappa_n^1} - A\sum_1^n \sigma\right) \tag{14a}$$

și ținînd seama de (2)

$$A\sum_1^n \sigma = -\frac{kEA}{a}R + \frac{nR}{\varkappa_n^1} = R\left(\frac{n}{\varkappa_n^1} - \gamma\right).$$

Exemplu. Pentru $\gamma = 400$, $R = 500$, avem în tabelele 1 și 3

$$n = 152, \qquad \varkappa_n^1 = \varkappa_{152}^1 = 48{,}766 \times 10^{-3},$$

deci

$$A\sum_1^n \sigma = 500\left(\frac{152 \times 10^{-3}}{48{,}766} - 400\right) = 1\,358\,500$$

pentru temperatura $\theta_k = 6°{,}5$.

Efortul unitar maximum va fi

$$\sigma_{max} = E\alpha\,\theta_k = 2{,}1 \times 10^6 \times 1{,}2 \times 10^{-5} \times 6°{,}5 = 1\,660 \text{ kg/cm}^2,$$

iar deplasarea extremității libere a șinei, cu $k = 183 \times 10^{-6}$ (tabela 1),

$$u_1 = kR = 183 \times 10^{-6} \times 500 = 0{,}09 \text{ cm}.$$

DOMENIUL ELASTOPLASTIC

Cînd temperatura crește și depășește treapta elastică de temperatură, adică pentru valorile $\theta' > \theta_k$, forța ce revine primei traverse nu mai poate depăși valoarea maximă R, deplasarea ei nu mai este proporțională cu forța, traversa va luneca, pe cînd celelalte traverse vor lucra mai departe în domeniul elastic.

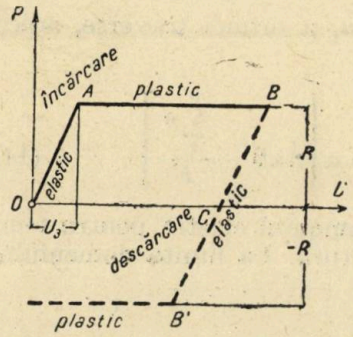


Fig. 2. — Diagrama corpului plastic ideal în timpul încărcării și al descărcării.

Vom lua ipoteza corpului plastic ideal (fig. 2). Pentru deplasările elastice, avem legea proporționalității, $u = kP$, sîntem în domeniul elastic OA. Dar pentru valoarea maximă $P = R$, unde avem încă $u_R = kR$, proporționalitatea încetează, forța rămîne constantă, pe cînd deplasarea u crește la infinit. În domeniul plastic AB avem $P = R$.

Dacă acum în punctul B vom descărca, avem din nou o comportare elastică. În C forța este nulă și avem deplasarea remanentă OC. Se poate descărca mai departe, forța schimbă de semn, pînă în B, unde avem $P = -R$. Aici se termină comportarea elastică, forța nu mai poate crește. Sîntem din nou în domeniul plastic.

Dacă deci considerăm situația inițială la temperatura θ_k, schema forțelor ce lucrează asupra șinei va fi dată de figura 3.

Prima traversă este încărcată cu o forță R, rezistența longitudinală maximă cunoscută, iar celelalte traverse, numerotate din nou și afectate de un indice, sînt încărcate cu forțe necunoscute, static nedeterminate. Pentru prima traversă, care a ieșit din nedeterminare, vom lua o alta, dinspre mijlocul șinei, așa încît să păstrăm numărul n de traverse care ne asigură aproximația aleasă.

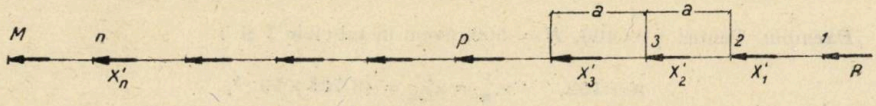


Fig. 3. — Schema de calcul în domeniul elastoplastic.

Pentru o nouă variație de temperatură θ', prima traversă se deplasează liber sub acțiunea forței R, pe cînd celelalte se deplasează în domeniul elastic, avînd deplasări proporționale cu forțele.

Să scriem deplasarea traversei a doua, care este acum prima în domeniul elastic :

$$u'_1 = n a \alpha \theta' - \frac{R + X'_1}{EA} a - \frac{R + X'_1 + X'_2}{EA} A \ldots = k X'_1$$

$$= n a \alpha \theta' - \frac{nRa}{EA} - n \frac{X'_1 a}{EA} - (n-1) \frac{X'_2 a}{EA} \ldots = k X'_2.$$

În același fel putem scrie succesiv deplasările traverselor următoare și obținem sistemul

$$\begin{aligned}
&(n+\gamma)X_1' + (n-1)X_2' + \ldots + X_n' = n(\beta\theta' - R)\\
&\ldots\\
&X_1' + X_2' + \ldots + (1+\gamma)X_n' = \beta\theta' - R,
\end{aligned} \tag{15}$$

cu aceiași coeficienți ca și (4), așa încît soluția va fi

$$X_p' = \varkappa_n^p \beta\left(\theta' - \frac{R}{\beta}\right) \tag{16}$$

cu coeficienții de influență $\varkappa_n^p$ calculați mai sus.

Aceste formule sînt valabile atîta timp cît X_1' nu atinge rezistența longitudinală maximă R,

$$X_1' = \varkappa_n^1 \beta\left(\theta' - \frac{R}{\beta}\right) < R,$$

ceea ce se întîmplă pentru variația de temperatură

$$\theta_2' = \frac{R}{\varkappa_n^1 \beta} + \frac{R}{\beta} = \theta_k + \theta_R, \tag{17}$$

unde am introdus relația

$$\theta_R = \frac{R}{\beta}, \tag{18}$$

treapta de lunecare, adică treapta de temperatură la care se produce lunecarea traversei.

Forțele sînt în această situație date de

$$X_1' = \varkappa_n^1 \beta\left(\theta_2' - \frac{R}{\beta}\right) = \varkappa_n^1 \beta\theta_k = R$$

$$X_2' = \varkappa_n^2 \beta\left(\theta_2' - \frac{R}{\beta}\right) = \varkappa_n^2 \beta\theta_k = X_2$$

. . . . . .

și vedem că valorile reacțiunilor se reproduc.

Dacă temperatura crește mai departe, pentru o variație $\theta' = \theta_k + \theta_R$ cele două traverse de la capăt vor atinge valoarea maximă a rezistenței, iar următoarele n traverse vor lucra în domeniul elastic.

Vom găsi în același fel valorile

$$X_p'' = \varkappa_n^p \beta\left(\theta'' - \frac{2R}{\beta}\right), \tag{19}$$

care vor fi valabile atîta timp cît X_1'' nu va atinge valoarea maximă R.

Dar pentru o variație de temperatură

$$\theta_3'' = \frac{R}{\varkappa_n^1 \beta} + \frac{2R}{\beta} = \theta_k + 2\theta_R, \tag{20}$$

această valoare maximă va fi atinsă și a treia traversă va intra în domeniul plastic.

În acest fel, traversele următoare vor atinge succesiv rezistența longitudinală maximă R, cu treptele următoare de temperatură θ_R.

Putem reprezenta aceste rezultate într-o diagramă spațială (fig. 4). În planul orizontal, cele două axe rectangulare ne dau temperaturile în trepte θ_k și $n\theta_R$ și poziția traverselor pe axa șinei din cinci în cinci traverse. În ordonate este reprezentată forța X, care revine fiecărei traverse la temperatura considerată.

În origine, pentru $t = t_0$ toate forțele sînt nule. Forțele cresc cu creșterea temperaturii, și pentru θ_k prima traversă atinge valoarea maximă R, celelalte variind cu coeficientul de influență $\varkappa_n^p$. Pe figură se vede cum prima curbă atinge a 57-a traversă, unde forța este destul de mică pentru a putea fi neglijată. Suprafața strîmbă este reprezentată prin drepte, care se reazemă pe de o parte pe curbă, pe de alta pe axă.

Curbele directoare următoare sînt trasate pentru trepte de temperatură din cinci în cinci traverse. Ultima curbă pentru $\theta_k + 24\ \theta_R$ ne dă situația cînd a 25-a traversă a atins maximul, și această curbă, care dă variația rezistențelor în traversele următoare, atinge traversa a 82-a, unde forța este destul de mică pentru a putea fi neglijată.

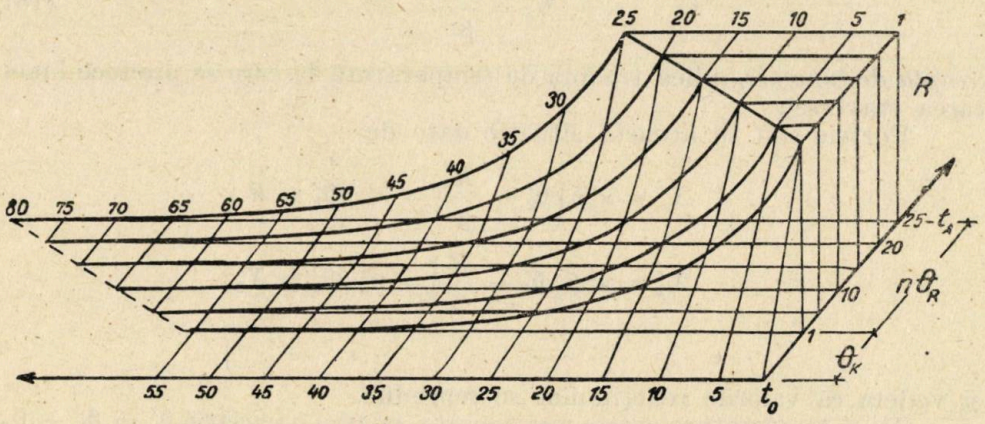


Fig. 4. — Reacțiile în traverse în domeniul elastoplastic.

Domeniul unde forța este constantă, reprezentat prin planul orizontal de la partea superioară, este domeniul plastic. Domeniul reprezentat prin suprafața strîmbă este domeniul elastic; suprafața este generată de o dreaptă orizontală ce se reazemă pe curbele trasate.

Acum, cînd toate forțele sînt cunoscute, putem scrie efortul unitar într-un interval, pentru o temperatură dată $\theta = t - t_0$.

Pentru această temperatură vom avea

$$\theta = \theta_k + (i-1)\,\theta_R,$$

deci i traverse vor atinge maximul, iar următoarele vor urma curba cunoscută. Deci

$$\sigma_p = \frac{(i-1)\,R + X_1' + X_2' + \ldots X_{p-1}'}{A}.$$

Efortul unitar maxim va avea loc în ultimul interval, adică pentru

$$m = i - 1 + n$$

traverse, și va fi dat de

$$\sigma_{\max} = \frac{(i-1)\,R + \sum_1^n X}{A}.$$

Este interesant să dăm și deplasarea extremității șinei pentru o temperatură dată.

Pentru temperatura

$$\theta = \theta_k + (i-1)\theta_R,$$

unde avem

$$m = i - 1 + n$$

traverse active, deplasarea va fi

$$u_1(\theta) = ma\alpha\theta - \frac{Ra}{EA} - \frac{2Ra}{EA} - \ldots - \frac{(i-1)\,Ra}{EA}$$

$$- \frac{(i-1)\,R + X_1'}{EA}\,a - \frac{(i-1)\,R + X_1' + X_2'}{EA}\,a - \ldots$$

$$= ma\alpha\theta - \frac{Ra}{EA}[1 + 2 + \ldots + (i-1)] - n\frac{(i-1)\,Ra}{EA} - \frac{a}{E}\sum_1^n \sigma.$$

Înlocuind valorile precedente θ și m, putem scrie:

$$u_1(\theta) = \frac{a}{EA}\left(\frac{nR}{\varkappa_n^1} - A\sum_1^n \sigma\right) + (i-1)\frac{Ra}{EA\,\varkappa_n^1} + \frac{(i-1)(i-2)}{2}\frac{Ra}{EA},$$

unde se vede că primul termen este deplasarea elastică $u_{el} = kR$ (14 a), al doilea termen reprezintă un multiplu al deplasării elastice a tronsonului a

$$u_k = \frac{Ra}{EA\,\varkappa_n^1}, \tag{21}$$

iar ultimul termen deplasarea cumulată sub forța R pentru fiecare tronson a

$$u_R = \frac{Ra}{EA}. \tag{22}$$

Deci

$$u_1(\theta) = kR + (i-1)u_k + \frac{(i-1)(i-2)}{2}u_R. \tag{23}$$

Exemplu. Pentru șina tip 49 kg/m, $A = 62{,}48$ cm^2, $k = 183 \times 10^{-6}$ cm/kg, $\gamma = 400$, să se găsească temperatura la care va luneca traversa a 50-a, precum și deplasarea extremității șinei.

Luînd $R = 500$, avem :

$$\beta = AE\alpha = 62{,}40 \times 2{,}1 \times 10^6 \times 1{,}2 \times 10^{-5} = 1\,574{,}5$$

$$\theta_k = \frac{R}{\varkappa_n^1 \beta} = \frac{500}{48{,}766 \times 10^{-3}\, 1\,574{,}5} = 6°{,}512$$

$$\theta_R = \frac{R}{\beta} = \frac{500}{1\,574{,}5} = 0°{,}317.$$

Va rezulta

$$\theta = \theta_k + (i-1)\theta_R = 6°{,}512 + 49 \times 0{,}317 = 21°{,}045.$$

Pentru deplasări avem

$$u_{el} = kR = 183 \times 10^{-6} \times 500 = 91\,500 \times 10^{-6}\text{ cm},$$

$$u_R = \frac{Ra}{EA} = \frac{500 \times 60}{2{,}1 \times 10^6 \times 62{,}48} = 228{,}644 \times 10^{-6}\text{ cm},$$

$$u_k = \frac{Ra}{EA\varkappa_n^1} = \frac{228{,}644 \times 10^{-6}}{48{,}766 \times 10^{-3}} = 4\,688{,}240 \times 10^{-6}\text{ cm},$$

$$u_1 = 91\,500 + 49 \times 4688{,}240 + \frac{49 \times 48}{2} 228{,}644 = 590\,108 \times 10^{-6}\text{ cm}.$$

Deplasarea va fi deci de 5,9 mm.

RELAȚII ÎNTRE COEFICIENȚII DE INFLUENȚĂ

Vom stabili, cu ajutorul celor de mai sus, cîteva relații între diferiții coeficienți de influență, pe care le vom folosi mai tîrziu.

În domeniul elastic, $\theta < \theta_k$, avem relațiile

$$X_1 = \varkappa_n^1 \beta\theta,$$

$$X_2 = \varkappa_n^2 \beta\theta,$$

$$X_3 = \varkappa_n^3 \beta\theta.$$

Aceste ecuații, în sistemul de coordonate $X_1\theta$, reprezintă niște drepte (fig. 5) pînă la θ_k limita domeniului.

Vom avea

$$X_1 = R = O_1 A_1,$$

$$X_2 = \varkappa_n^2 \beta \theta_k = \varkappa_n^2 \frac{R}{\varkappa_n^1} = O_1 A_2,$$

$$X_3 = \varkappa_n^3 \beta \theta_k = \varkappa_n^3 \frac{R}{\varkappa_n^1} = O_1 A_3,$$

. . . . . .

Cînd temperatura crește, cu prima treaptă de lunecare θ_R, vom avea

$$X_1 = R,$$

$$X_2 = \varkappa_n^1 \beta \left(\theta - \frac{R}{\beta} \right),$$

$$X_3 = \varkappa_n^2 \beta \left(\theta - \frac{R}{\beta} \right),$$

adică drepte, care trec toate prin punctul O' dat de

$$\theta' = \frac{R}{\beta} = \theta_R .$$

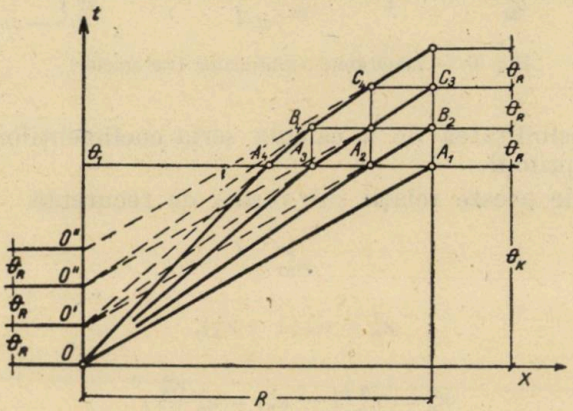


Fig. 5. — Diagrama relațiilor între temperatură și forțele X.

Scriind că aceste drepte trec prin punctele A_2, A_3, A_4, vom avea:

$$X_2 = \varkappa_n^1 \beta \left(\theta_k - \frac{R}{\beta} \right) = O_1 A_2 = \varkappa_n^2 \frac{R}{\varkappa_n^1},$$

$$X_3 = \varkappa_n^2 \beta \left(\theta_k - \frac{R}{\beta} \right) = O_1 A_3 = \varkappa_n^2 \frac{R}{\varkappa_n^1},$$

. . . . . .

Din aceste relații deducem

$$\begin{aligned} \varkappa_n^2 &= \varkappa_n^1(1-\varkappa_n^1), \\ \varkappa_n^3 &= \varkappa_n^2(1-\varkappa_n^1) = \varkappa_n^1(1-\varkappa_n^1)^2, \\ \varkappa_n^4 &= \varkappa_n^3(1-\varkappa_n^1) = \varkappa_n^1(1-\varkappa_n^1)^3, \end{aligned} \tag{24}$$

. . . . . .

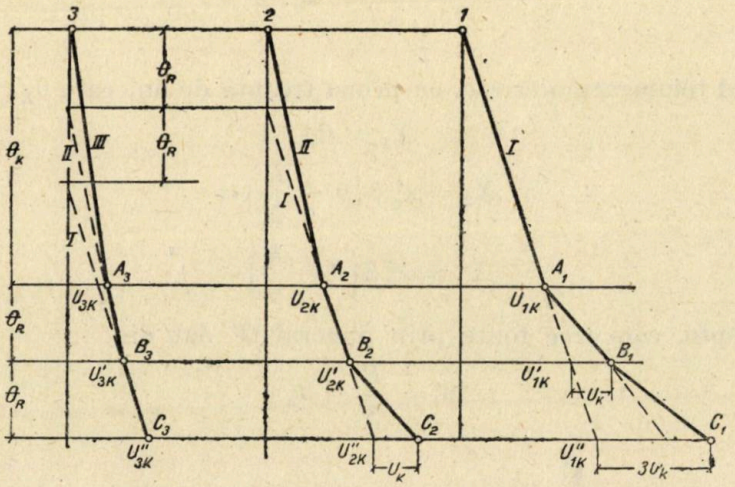


Fig. 6. — Diagrama deplasărilor traverselor.

care ne dau posibilitatea de a calcula seria coeficienților de influență începînd de la primul.

Putem scrie aceste relații sub forma de recurență

$$\begin{aligned} &\varkappa_n^1, \\ &\varkappa_n^2 = \varkappa_n^1(1-\varkappa_n^1), \\ &\varkappa_n^3 = \varkappa_n^2(1-\varkappa_n^1) = \varkappa_n^2\frac{\varkappa_n^2}{\varkappa_n^1}, \\ &\varkappa_n^4 = \varkappa_n^3(1-\varkappa_n^1) = \varkappa_n^3\frac{\varkappa_n^2}{\varkappa_n^1}, \end{aligned} \tag{25}$$

. . . . . .

Este de la sine înțeles că aceste relații sînt valabile pentru șina de lungime mare, cu n traverse active, pentru a avea aproximația aleasă.

Se pot deduce n alte relații, urmărind deplasarea traverselor.

În domeniul elastic $\theta < \theta_k$, deplasările sînt proporționale cu forțele :

$$u_1 = kX_1 = k\,\varkappa_n^1\,\beta\theta,$$

$$u_2 = kX_2 = k\,\varkappa_n^2\,\beta\,\theta,$$

. . . . . .

ecuații care reprezintă drepte, trasate în I, II, III (fig. 6) pentru primele trei traverse.

La limita domeniului elastic, $\theta = \theta_k = \dfrac{R}{\varkappa_n^1\,\beta}$, vom avea

$$u_{1k} = kR,$$

$$u_{2k} = k\varkappa_n^2\,\beta\,\theta_k = k\,\varkappa_n^2\,\frac{R}{\varkappa_n^1},$$

$$u_{3k} = k\,\varkappa_n^3\,\beta\,\theta_k$$

. . . . . .

valori trasate pe figură în A_1, A_2, A_3.

Dar noi putem scrie, pe de o parte, variația intervalului a ca dilatația produsă de temperatură mai puțin deformația produsă de forța R,

$$A_1 A_2 = a + a\,\alpha\,\theta_k - \frac{Ra}{EA},$$

pe de altă parte, punctul A_1 fiind deplasat cu u_{1k} și punctul A_2 cu u_{2k}, vom avea

$$A_1 A_2 = a + u_{1k} - u_{2k} = a + k(R - X_2)$$

și egalînd aceste două expresii

$$k(R - \varkappa_n^2\,\beta\theta_k) = a\,\alpha\theta_k - \frac{Ra}{EA},$$

de unde scoatem

$$\varkappa_n^2 = \frac{(1+\gamma)\,\varkappa_n^1 - 1}{\gamma}, \qquad \gamma = \frac{1 - \varkappa_n^1}{\varkappa_n^1 - \varkappa_n^2}. \tag{26}$$

În același fel A_2A_3 ne va da

$$\varkappa_n^3 = \frac{(1+\gamma)\,\varkappa_n^2 + \varkappa_n^1 - 1}{\gamma}, \qquad \gamma = \frac{1 - \varkappa_n^1 - \varkappa_n^2}{\varkappa_n^2 - \varkappa_n^3}$$

și în mod general

$$\varkappa_n^i = \frac{(1+\gamma)\,\varkappa_n^{i-1} + \varkappa_n^{i-2} + \ldots + \varkappa_{n-1}^1}{\gamma}. \tag{27}$$

Combinînd relația (26) cu prima din relațiile (25), găsim

$$\varkappa_n^2 = \varkappa_n^1(1-\varkappa_n^1) = \frac{(1+\gamma)\varkappa_n^1 - 1}{\gamma},$$

din care scoatem

$$(\varkappa_n^1)^2 + \varkappa_n^1 \frac{1}{\gamma} - \frac{1}{\gamma} = 0, \tag{28}$$

$$\varkappa_n^1 = \frac{-1+\sqrt{1+4\gamma}}{2\gamma},$$

relație care ne permite să calculăm coeficientul $\varkappa_n^1$ pentru γ, caracteristica balastului [1]).

Cînd temperatura crește, $\theta > \theta_k$, aceste relații nu mai sînt valabile. Prima traversă a intrat în domeniul plastic, rezistența longitudinală pe care ea o opune este constantă și egală cu R.

Dacă notăm cu X_1' prima traversă static nedeterminată, vom avea

$$u_1^1 = k X_1' = k\varkappa_n^1 \beta\left(\theta' - \frac{R}{\beta}\right),$$

$$u_2^1 = k X_2' = k \varkappa_n^2 \beta\left(\theta' - \frac{R}{\beta}\right),$$

. . . . . .

deci o variație liniară, dreptele fiind paralele cu direcțiile I, II, III și tăind pe verticală același segment $R/\beta = \theta_R$.

La finele treptei de temperatură θ_R, vom obține punctele B_1, B_2, B_3.

Vom putea scrie, ca mai sus, că $B_1 B_2$ este dată de variația de temperatură $\theta_k + \theta_R$, mai puțin deformația produsă de R.

$$B_1 B_2 = a + a\alpha(\theta_k + \theta_R) - \frac{Ra}{EA} = a + \frac{Ra}{EA\varkappa_n^1}.$$

Pe de altă parte am avut mai sus distanța $A_1 A_2$, deci

$$B_1 B_2 - A_1 A_2 = \frac{Ra}{EA} = u_R.$$

Rezultă deci că punctul B_1 depășește dreapta I, care este paralelă cu $A_1 B_2$, cu cantitatea u_R, care este deplasarea corespunzătoare treptei de temperatură θ_R.

Pentru motive de egalități de triunghiuri, care pot fi urmărite pe figura 6, rezultă

$$u_{2k}' = u_{1k}, \quad u_{3k}' = u_{2k}, \ldots$$

[1]) Această relație a fost găsită de inginerul Gh. Rusiu, asistent la catedra de rezistența materialelor a Facultății de transporturi, în cadrul colaborării sale la lucrările catedrei

iar

$$u'_{1k} = u_{1k} + \frac{Ra}{EA\varkappa_n^1} = u_{1R} + u_k.$$

Cînd temperatura crește mai departe, $\theta > \theta_k + \theta_R$, aceste relații nu mai sînt valabile. Primele două traverse sînt în domeniul plastic, rezistențele respective egale cu R, iar a treia este supusă la forța X_1'', deci

$$u_3'' = k X_1'' = \varkappa_n^1 \beta \left(\theta - \frac{2R}{\beta} \right).$$

. . . . . .

Variația liniară este dată printr-o dreaptă paralelă cu I și care taie pe verticală segmentul $2R/\beta$, reprezentată prin B_3C_3.

Limita domeniului este dată de temperatura $\theta = \theta_k + 2\theta_R$, unde avem punctul C_3.

Pentru aceleași motive de egalități de triunghiuri putem scrie

$$u''_{3k} = u'_{2k} = u_{1k} = k R.$$

Raționînd în același fel ca pentru punctul B, obținem

$$C_2 C_3 - B_2 B_3 = \frac{Ra}{EA} = u_R$$

și rezultă că $B_2C_2 \parallel A_1B_1$.

De asemenea pentru punctul C_1 vom avea

$$C_1 C_2 = a + a\,\alpha\,(\theta_k + 2\theta_R) - \frac{Ra}{EA},$$

$$B_1 B_2 = a + a\alpha\,(\theta_k + \theta_R) - \frac{Ra}{EA},$$

deci

$$C_1 C_2 - B_1 B_2 = a\alpha\theta_R = \frac{Ra}{EA} = u_R,$$

și rezultă că putem scrie

$$u''_{2k} = u'_{2k} + u_R = u_{1k} + u_R$$
$$u''_{3k} = u'_{1k} + u_R = u_{1k} + 3\,u_R$$

. . . . . .

În acest fel avem o imagine a mișcării diferitelor traverse.

DESCĂRCARE PRIN SCĂDEREA TEMPERATURII

Cînd temperatura crește, șina se dilată și, dilatația liberă fiind împiedicată, ea este încărcată și supusă la compresiune. Cînd temperatura scade, șina se descarcă, eforturile unitare scad pînă la zero, pe urmă schimbă de semn și șina descărcată este supusă la întindere.

La temperatura de montaj t_0, şina este liberă de orice eforturi, aceasta este starea iniţială. Cînd temperatura creşte pînă la valoarea maximă $\theta_A = t_A - t_0$, sîntem în domeniul elastoplastic, cînd i traverse au alunecat şi cele n traverse următoare lucrează în domeniul elastic. Următoarele traverse, avînd rezistenţe foarte mici, practic nule, vor fi neglijate pentru aproximaţia aleasă.

Cînd temperatura scade sub valoarea maximă θ_A, şina comprimată se descarcă. Ne închipuim această descărcare prin suprapunerea unui sistem de forţe de semn contrar. Notăm temperaturile $\theta' = t_A - t'$, socotite începînd de la temperatura maximă t_A. Descărcarea are loc în domeniul elastic şi putem scrie

$$X_1' = \varkappa_n^1 \beta \theta', \quad X_2' = \varkappa_n^2 \beta \theta', \ldots$$

Prin suprapunerea celor două situaţii găsim

$$-R + X_1', \quad -R + X_2', \ldots$$

Aceste relaţii sînt valabile pînă cînd reacţia din prima traversă, scăzînd pînă la zero, atinge valoarea maximă $+R$, deci

$$-R + X_1' = +R, \qquad X_1' = 2R,$$

adică la o treaptă elastică de temperatură

$$\theta_1' = \frac{2R}{\varkappa_n^1 \beta} = 2\theta_k. \tag{29}$$

În timpul descărcării, treapta elastică este dublă de cît cea atinsă la prima încărcare.

La sfîrşitul acestei trepte sîntem la limita domeniului elastic. Rezistenţa longitudinală în prima traversă a atins maximul; ea nu mai poate creşte, rămîne constantă şi sîntem în domeniul plastic.

Pentru $\theta' = 2\ \theta_k$ situaţia va fi

$$R_1' = +R,$$

$$R_2' = -R + X_2' = -R + 2\varkappa_n^2 \beta \theta_k = R\left(2\frac{\varkappa_n^2}{\varkappa_n^1} - 1\right),$$

$$R_3' = -R + X_3' = -R + 2\varkappa_n^3 \beta \theta_k = R\left(2\frac{\varkappa_n^3}{\varkappa_n^1} - 1\right),$$

. . . . . .

Dacă temperatura scade mai departe, se continuă descărcarea şinei. Ne închipuim această descărcare prin suprapunerea unui sistem de forţe produse de temperaturile θ_1'', socotite începînd de la $2\theta_k$. Dar această suprapunere începe la a doua traversă:

$$X_2'' = \varkappa_n^1 \beta \theta'', \quad X_3'' = \varkappa_n^2 \beta \theta'', \ldots$$

Prin suprapunerea acestor două situații găsim

$$R_1'' = + R$$

$$R_2'' = R_2' + X_2'' = - R + 2\varkappa_n^2 \beta\ \theta k + \varkappa_n^1 \beta\theta'',$$

$$R_3'' = R_3' + X_3'' = - R + 2\varkappa_n^3 \beta\ \theta k + \varkappa_n^2 \beta\theta'',$$

. . . . . .

Aceste relații sînt valabile pînă cînd reacția în a doua traversă atinge maximum $+ R$, deci

$$R_2'' = - R + 2\varkappa_n^2 \beta\theta_k + \varkappa_n^1 \beta\ \theta'' = R,$$

adică pentru

$$\theta'' = \frac{2R}{\varkappa_n^1 \beta} - 2\frac{\varkappa_n^2}{\varkappa_n^1}\theta_k = 2\theta_k\left(1 - \frac{\varkappa_n^2}{\varkappa_n^1}\right)$$

și ținînd seama de relațiile (24)

$$\theta'' = 2\ \theta_k\ [1 - (1 - \varkappa_n^1)] = 2\theta_k \varkappa_n^1 = 2\theta_R. \qquad (30)$$

În timpul descărcării, treapta de lunecare este dublă de cît cea atinsă la prima încărcare.

Această ultimă relație se poate scrie

$$\theta'' = 2\theta_k\left(1 - \frac{\varkappa_n^2}{\varkappa_n^1}\right) = 2\theta_k \frac{\varkappa_n^1 - \varkappa_n^2}{\varkappa_n^1}$$

și, ținînd seama de relația (26)

$$\theta'' = 2\theta_k \frac{\varkappa_n^1 - \varkappa_n^2}{\varkappa_n^1} = 2\theta_k \frac{1 - \varkappa_n^1}{\gamma\varkappa_n^1} = 2\theta_R \frac{1 - \varkappa_n^1}{\gamma(\varkappa_n^1)^2}$$

și comparînd cu (30) , găsim

$$(\varkappa_n^1)^2 + \varkappa_n^1 \frac{1}{\gamma} - \frac{1}{\gamma} = 0,$$

relație pe care am găsit-o mai sus (28).

La sfîrșitul temperaturii $\theta' = 2\theta_k + 2\theta_R$ situația va fi

$$R_1'' = + R,$$

$$R_2'' = + R,$$

$$R_3'' = - R + 2\varkappa_n^3 \beta\ \theta_k + \varkappa_n^2 \beta \cdot 2\theta_k\left(1 - \frac{\varkappa_n^2}{\varkappa_n^1}\right),$$

$$R_4'' = - R + 2\varkappa_n^4 \beta\ \theta_k + \varkappa_n^3 \beta \cdot 2\ \theta_k\left(1 - \frac{\varkappa_n^3}{\varkappa_n^1}\right),$$

Se observă numaidecît că

$$R_3'' = R_2',$$

căci avem

$$-R+2\varkappa_n^3\beta\theta_k+2\varkappa_n^2\beta\theta_k\left(1-\frac{\varkappa_n^2}{\varkappa_n^1}\right)=-R+2\varkappa_n^2\beta\theta_k;$$

or, expresia

$$\varkappa_n^3=\varkappa_n^2-\varkappa_n^2\left(1-\frac{\varkappa_n^2}{\varkappa_n^1}\right)=\varkappa_n^2\frac{\varkappa_n^2}{\varkappa_n^1}$$

este o identitate după relațiile (25).

Vom avea de asemenea

$$R_4''=R'_3,$$
$$R_5''=R'_4,$$
$$\cdots\cdots$$

Putem repeta același raționament pentru traversele următoare.

Cînd ajungem la traversa de ordinul i, ultima care a lunecat la urcarea temperaturii, atunci avem temperatura

$$\theta'=\theta_A-\theta_i=\theta_k+(i-1)\,\theta_R-2\theta_k-(i-1)\,2\theta_R=$$
$$=-\theta_k+(i-1)\,\theta_R=-\theta_A=-(t_A-t_0),$$

deci o situație simetrică din punctul de vedere al temperaturii.

Dacă temperatura scade mai departe, să ne fixăm atenția asupra traversei de ordinul $i+1$, cele precedente avînd la temperatura t_A o rezistență longitudinală maximă $-R$, iar aceasta $-X_2$.

După suprapunerea a i situații succesive, provocate de lunecarea traverselor precedente, vom avea

$$R_{i+1}^i=-X_2+2\varkappa_n^{i+1}\beta\theta_k+2\varkappa_n^i\beta\theta_k\left(1-\frac{\varkappa_n^2}{\varkappa_n^1}\right)+\cdots$$
$$\cdots+2\varkappa_n^2\beta\theta_k\left(1-\frac{\varkappa_n^2}{\varkappa_n^1}\right)+\varkappa_n^1\beta\theta^{i+1}.$$

Această traversă va atinge și ea maximul $+R$, la temperatura

$$\varkappa_n^1\beta\theta^{i+1}=R+X_2-2\varkappa_n^{i+1}\beta\theta_k-2\varkappa_n^i\beta\theta_k\left(1-\frac{\varkappa_n^2}{\varkappa_n^1}\right)\cdots$$
$$\cdots2\varkappa_n^1\beta\theta_k\left[1-\frac{\varkappa_n^2}{\varkappa_n^1}\right).$$

Înlocuim aici pentru prima și a doua traversă

$$R=\varkappa_n^1\beta\theta_k,\quad X_2=\varkappa_n^2\beta\theta_k$$

și, ținînd seama de relațiile (25), găsim

$$\theta^{i+1} = \theta_k\left(1 + \frac{\varkappa_n^2}{\varkappa_n^1} - 2\frac{\varkappa_n^2}{\varkappa_n^1}\right) = \theta_k\left(1 - \frac{\varkappa_n^2}{\varkappa_n^1}\right) = \theta_R .$$

Începînd deci cu traversa i, ultima care a lunecat la încărcarea șinei, treapta de lunecare pentru descărcare nu mai este dublă $2\theta_R$, ci simplă θ_R. Aceasta se explică prin faptul că aceste traverse lucrau în domeniul elastic și numai acum intră în domeniul plastic.

Trebuie de asemenea să observăm că, în expresia reacțiunii R_{i+1}, termenii în paranteze se reduc în virtutea relației (25), așa încît

$$R_{i+1}^i = X_2 + 2\varkappa_n^2 \beta\, \theta_k = -X_2 + 2X_2 = +X_2$$

și mai departe

$$R_{i+2}^i = +X_3,$$

. . . . . .

Începînd cu traversa de ordinul i și la treapta de temperatură ce corespunde cu lunecarea ei, se reproduce situația de la încărcare, dar forțele sînt de semn contrar.

Mișcarea forțelor de rezistență longitudinală în diferitele traverse în timpul descărcării este dată în tabela 4.

Tabela 4

Mișcarea forțelor de rezistență în timpul descărcării

Traversa	Rezistențele longitudinale în traverse la temperatura					
	θA	$\theta' = 2\theta_k$	$2\theta_k + 2\theta_k$	—	$2\theta_k + (i-1)2\theta_k$	—
1	$-R$	$+R$	$+R$	—	$+R$	$+R$
2	$-R$	$R_2' = -R + 2X_2$	$+R$	—	$+R$	$+R$
3	$-R$	$R_3' = -R + 2X_3$	$R_3'' = +R_2'$	—	$+R$	$+R$
4	$-R$	$R_4' = -R + 2X_4$	$R_4'' = +R_3'$	—	$+R$	$+R$
—	—	—	—	—	—	—
$i-1$	$-R$	$R_{i-1}' = -R + 2X_{i-1}'$	$R_{i-1}'' = R_{i-2}'$	—	$+R$	$+R$
i	$-R$	$R_i' = -R + 2X_1$	$R_i'' = R_{i-1}'$	—	$+R$	$+R$
$i+1$	$-X_2$	$R_{i+1}' = -X_2 + 2X_{i+1}$	$R_{i+1}'' = -X_2 + 2X_i$	—	$+X_2$	$+R$
$i+2$	$-X_3$	$R_{i+2}' = -X_2 + 2X_{i+2}$	$R_{i+2}'' = -X_2 + 2X_{i+1}$	—	$+X_3$	$+X_2$

Putem reprezenta aceste rezultate într-o diagramă (fig. 7). În partea de sus a figurii se vede situația la sfîrșitul temperaturii maxime $t_A = \theta_k + 24\theta_R$; primele 25 de traverse au lunecat cu rezistența maximă $-R$, iar celelalte, pînă la cea de ordinul 82, au deplasări elastice.

Pe urmă se vede descărcarea. Pentru treapta $2\theta_k$ avem domeniul elastic, forțele scad, prima traversă trece prin zero și forța schimbă semnul, crescînd pînă la $+R$. Suprafața este indicată prin curbele directoare pe care se reazemă dreptele trasate din cinci în cinci traverse.

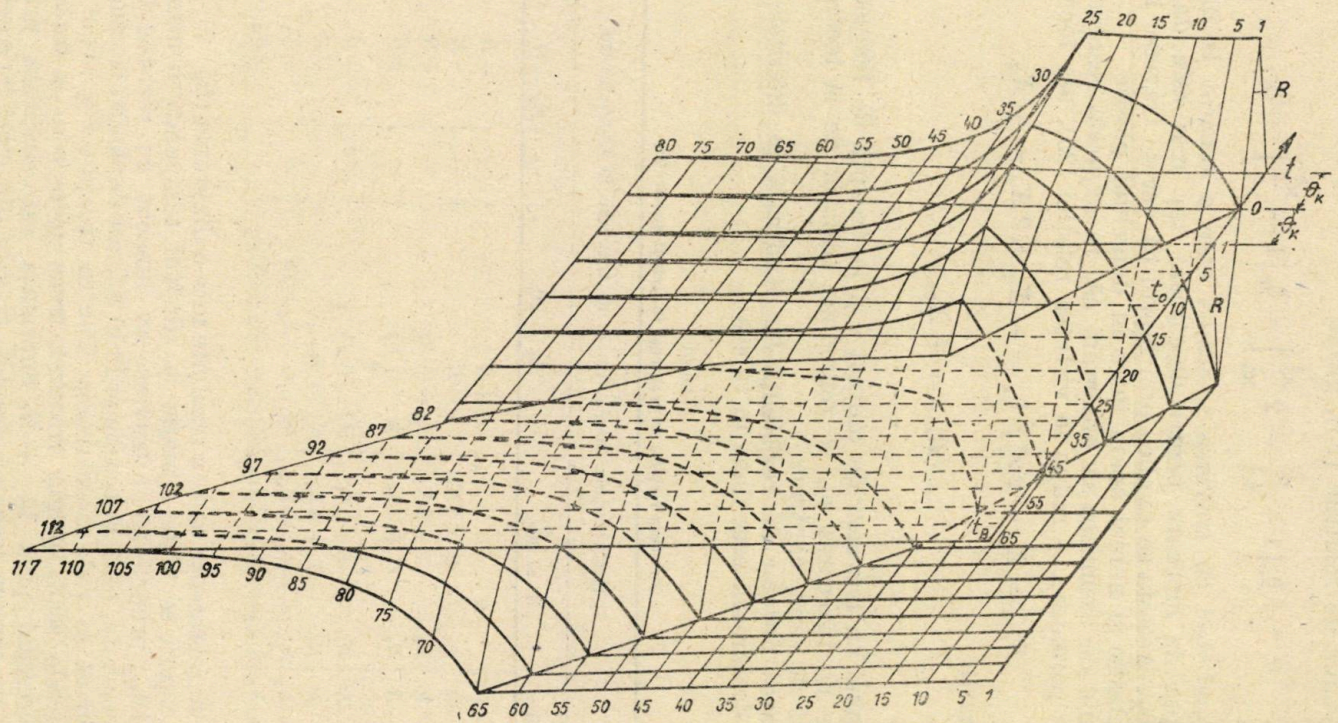


Fig. 7. — Reacțiile în traverse în timpul descărcării prin coborîrea temperaturii.

Pentru cele 25 de traverse ce au lunecat, corespund 25 de trepte duble de lunecare, pentru care s-au trasat curbele directoare. Ajungem astfel la temperatura 2 ($\theta_k + 24\ \theta_R$), unde cele 25 de traverse au lunecat în sens contrar și pentru care forțele sînt constante și egale cu $+ R$, și ele formează planul orizontal din partea de jos a figurii. Celelalte traverse, pînă la a 82-a, lucrează în domeniul elastic.

Mai departe treptele de lunecare ale traverselor următoare sînt simple, și ele continuă să lunece, dar noi traverse dinspre mijloc vor intra în acțiune, pentru a păstra aproximația aleasă. Ajungem astfel pînă la a 65-a traversă care alunecă, următoarele — pînă la a 117-a — lucrînd în domeniul elastic.

Pentru a face figura mai frapantă, s-a presupus că planul orizontal este opac. Curbele directoare de deasupra planului sînt trasate cu linii pline, compresiuni, ramurile situate sub plan, deci nevăzute, sînt trasate punctat — tensiuni. Linia de separație pune în evidență valorile negative ale compresiunilor, aflate deasupra planului orizontal, și valorile pozitive ale tensiunilor, aflate sub planul orizontal.

EFORTURILE UNITARE

Acum cînd cunoaștem toate forțele care intră în acțiune, precum și jocul lor la variațiunile de temperatură, putem calcula eforturile unitare în diferitele intervale dintre traverse.

Astfel, în timpul încărcării, în domeniul elastic, efortul unitar în intervalul de ordinul p, după traversa de ordinul p, va fi

$$\sigma_p = \frac{N_p}{A} = \frac{\sum_1^p X}{A} = \frac{X_1 + X_2 + \ldots + X_p}{A},$$

pe cînd în domeniul elastoplastic, pentru temperatura θ_i, la care i traverse au lunecat, vom avea

$$\sigma_p = \frac{(i-1)R + \sum_1^n X}{A}.$$

În timpul descărcării forțele se schimbă, dar, luînd în același mod forțele ce acționează pentru o temperatură dată, vom putea scrie eforturile unitare în toate intervalele.

Calculul poate fi urmărit sub formă de tablouri.

Pentru a avea o vedere a variației eforturilor unitare, dăm în diagrama din figura 8 variația lor, din zece în zece intervale, pentru un ciclu complet. Ca să simplificăm desenul, nu am mai dat eforturile unitare în timpul încărcării șinei prin urcarea temperaturii de la t_o la t_A, ci am început cu situația la temperatura t_A, urmată de o descărcare

prin scăderea temperaturii pînă la t_B, şi pe urmă o reîncărcare, printr-o nouă urcare a temperaturii, care depăşeşte temperatura precedentă t_A.

Pentru temperatura t_A am trasat eforturile unitare pentru intervalele 10, 20, 25, 30, 40 şi 50. Eforturile unitare sînt negative, compresiuni, date de

$$\sigma_{10} = \frac{10\,R}{A}, \sigma_{20} = \frac{20\,R}{A}, \sigma_{25} = \frac{25\,R}{A},$$

deoarece sîntem în domeniul plastic, pe cînd

$$\sigma_{30} = \frac{24\,R + \sum_1^5 X}{A}, \quad \sigma_{40} = \frac{24\,R + \sum_1^{15} X}{A},$$

deoarece sîntem în domeniul elastoplastic.

Pe urmă temperatura scade pînă la t_B.

Să urmărim curba efortului unitar σ_{10}.

Şina se descarcă, forţele descresc, efortul unitar descreşte şi el, trece prin zero şi schimbă semnul. Variaţia este liniară, căci sîntem în

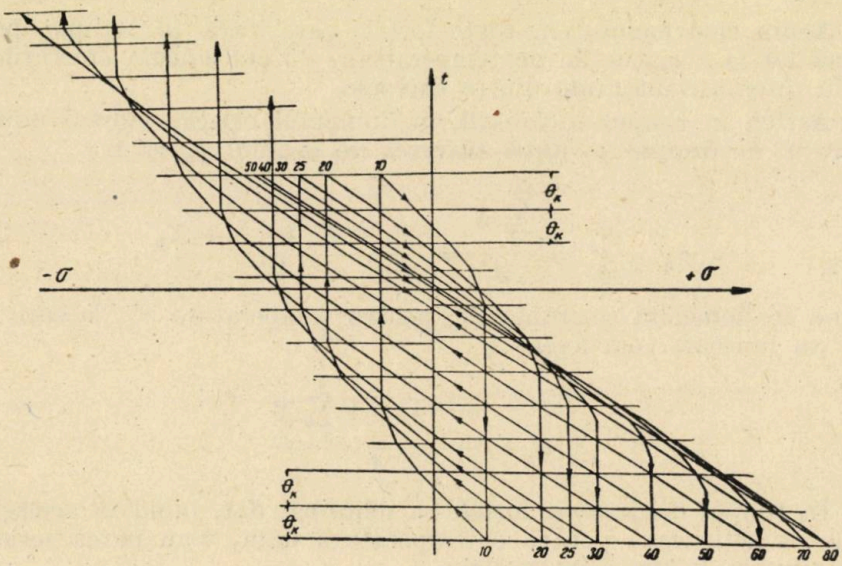


Fig. 8. — Variaţia eforturilor unitare în timpul unui ciclu de descărcare şi reîncărcare.

domeniul elastic, pentru treapta de temperatură $2\theta_k$. Dar cînd intrăm în domeniul plastic, rezistenţele sînt constante şi deci şi efortul unitar. Regăsim deci, la temperatura minimă t_B, aceeaşi valoare, dar de semn contrar. Cînd temperatura creşte de la t_B la t_A, efortul unitar se reproduce,

curba formează o buclă închisă. Dacă temperatura crește mai mult, vom avea o buclă închisă, dar mai alungită.

Dar lucrurile sînt diferite pentru intervalele care depășesc traversa de ordin $i = 25$, ultima care a lunecat la temperatura t_A.

Urmărind curba efortului unitar σ_{40}, vedem că pentru temperatura minimă t_B traversa a 40-a a lunecat și efortul unitar corespunzător este mai mare de cît cel pe care l-am găsit la temperatura t_A. În timpul reîncărcării, curba eforturilor unitare are o altă alură și bucla rămîne deschisă.

DEPLASĂRILE

O dată ce forțele ce lucrează asupra căii sînt cunoscute pentru diferite temperaturi, putem calcula și deplasările diferitelor traverse.

Deplasările traverselor, și mai cu seamă deplasarea primei traverse, adică a extremității libere a șinei, au o mare importanță practică. Aceste deplasări pot fi măsurate și comparate după aceea cu rezultatul calculelor, servind astfel la verificarea teoriei. Deplasarea capătului liber determină jocul joantelor de legătură a tronsoanelor de șini, care joacă încă un rol, căci nu au fost complet suprimate.

Am dat în § 6 formulele (21), (22), (23) cu ajutorul cărora se poate calcula deplasarea u_1 a capătului liber al șinei. Aceste formule sînt valabile pentru încărcarea șinei cînd temperatura crește de la t_0 la t_A.

Pentru scăderea temperaturii, noi am arătat, în § 8, că treptele de temperatură elastică și de lunecare se dublează. Vom putea deci folosi aceeași formulă (23), dar dublînd treptele de temperatură respective.

În diagrama din figura 9 am desenat deplasarea u_1 a primei traverse pentru diferite temperaturi.

Plecînd de la temperatura inițială t_0, temperatura de montaj, la care forțele, eforturile unitare și deplasările sînt nule, s-au calculat, cu ajutorul formulei (23), deplasările u_1 pentru diferite temperaturi pînă la temperatura maximă :

$$\theta_A = \theta_k + 24\,\theta_R,$$

la care distribuția forțelor este dată de diagrama din figura 4, la care 25 de traverse au lunecat și deplasarea este u_A.

Temperatura începînd să scadă, pentru descărcare vom dubla treptele de temperatură. Cu ajutorul formulei (23), cu treptele dublate, s-a trasat curba pînă la punctul marcat 25, unde cele 25 de traverse au schimbat sensul rezistenței longitudinale, șina lucrînd acum la întindere.

Cum temperatura scade mai departe, noi traverse sînt aduse la lunecare, dar de data aceasta pentru trepte de temperatură simple. Ceea ce se și vede pe figură, unde treptele în această regiune sînt jumătate din cele precedente. Ajungem astfel la punctul marcat 65, la temperatura

$$\theta_B = \theta_A - 2(\theta_k + 24\,\theta_R) - 40\,\theta_R = -(\theta_k + 64\,\theta_R),$$

unde traversa a 65-a a lunecat, distribuția forțelor e dată de diagrama din figura 7 și deplasarea este u_B.

Dacă acum temperatura crește din nou, vom avea de asemenea treptele duble pînă la punctul 65, unde traversa a 65-a a lunecat în sens contrar. Mai departe, pentru o urcare mai mare a temperaturii, noi traverse vor luneca, dar treptele de lunecare sînt simple. Pe figură ne-am oprit la traversa a 75-a, unde avem deplasarea u'_A.

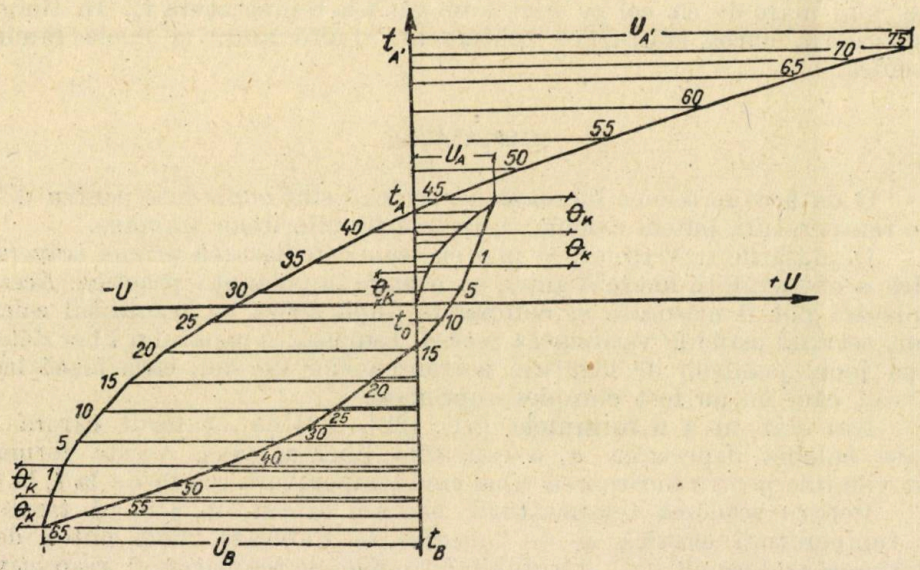


Fig. 9. — Variația deplasării capătului liber al șinei în funcție de temperatură.

Se vede că ramurile curbei deplasărilor sînt diferite pentru încărcarea la urcarea temperaturii și pentru descărcare la coborîre. Cînd trecem prin temperatura t_0, forțele, eforturile unitare și deplasările nu devin nule, ca la starea inițială de montaj. Mai mult încă, deplasările la o temperatură oarecare sînt influențate de temperaturile anterioare, diferitele ramuri ale curbei se resimt de istoria precedentă a fenomenului.

CONCLUZII

Cu ajutorul ipotezei reazemelor elastice am reușit să calculăm reacțiunile static nedeterminate ale sistemului și să dăm expresiuni simple pentru forțele, eforturile unitare și deplasările șinei la diferite temperaturi, în timpul urcării și coborîrii temperaturii.

Rezultă că șina este tot timpul sub tensiune și dacă forțele se reproduc într-un ciclu de temperatură, nu se poate da o relație biunivocă între ele și o temperatură anumită, ci că există mai degrabă un fenomen de histeresis, o memorie a fenomenelor anterioare. Această concluzie a fost pusă în evidență pentru deplasări. Ne putem întreba dacă, atunci

cînd ciclul de variație se repetă un număr mare de ori, nu ajungem la deplasări reziduale foarte mari.

Trebuie totuși să atragem atenția că ipoteza unui coeficient de tasare k constant este destul de departe de realitate. În practică, balastul arată calități diferite după umiditate, sezoane, buraj, întreținerea căii, circulația trenurilor etc. și departe de a fi constante. Pe lîngă deplasările elastice mai sînt deplasările produse de șocuri, slăbirea legăturilor șinei și multe alte cauze.

Totuși, teoria elastică ni se pare mult mai aproape de adevăr decît vechea teorie a rezistenței longitudinale constante a traverselor pe lungimea de respirație, care este întrebuințată de inginerii feroviari. Noi am arătat că toate traversele lucrează și se deplasează și am neglijat forțele foarte mici față de celelalte.

Teoria elastică prezentată mai sus nu poate să ne dea un răspuns la problema importantă a flambajului căii. Avem aici forțe acționînd în axa șinei, axă presupusă rectilinie.

Pentru a putea pune în evidență fenomenul de flambaj, trebuie să punem în joc forțe transversale pe axă și să luăm o poziție diferită de linia dreaptă.

Primită la redacție la 4 decembrie 1963

CONTRIBUȚII LA STUDIUL INFLUENȚEI DIFUZIEI HIDROGENULUI ASUPRA FORMĂRII FISURILOR ÎN ÎMBINĂRI SUDATE[1]

DE

G. L. PETROV și A. MILLION

Au trecut 100 de ani de cînd se studiază acțiunea fragilizatoare a hidrogenului dizolvat în metale. Cu toate acestea, fragilitatea oțelurilor datorită hidrogenului constituie și azi obiectul a numeroase și perseverente cercetări.

Unul dintre cele mai cunoscute efecte ale hidrogenului dizolvat în oțeluri este formarea unor fisuri microscopice foarte subțiri, denumite de obicei „fulgi". Această denumire provine de acolo că, în rupturi paralele cu direcția fisurilor, suprafețele interioare ale acestor fisuri apar ca niște pete argintii care sugerează aspectul unor fulgi de zăpadă.

Multă vreme fulgii au constituit domeniul unor cercetări speciale. În ultimii ani însă s-a ajuns la concluzia că ele constituie un efect particular al unui fenomen general, și anume așa-numita fragilitate datorită hidrogenului.

Teoriile existente despre mecanismul acțiunii hidrogenului asupra fragilizării oțelurilor în general și asupra formării fisurilor în special pot fi împărțite în trei grupe:

1) teoriile presiunii hidrogenului molecular: teoria presiunilor plane, teoria difuziei, teoria energetică, teoria fragilității reversibile și ireversibile etc.

2) teoriile absorbției;

3) teoria tensiunilor spațiale maxime.

Prima grupă de teorii se bazează pe concepția că hidrogenul dizolvat în stare atomară sau de ioni (protoni) în rețeaua metalică difuzează în micro- și macrodefectele rețelei și, trecînd în stare moleculară,

[1]) Lucrarea de față este o scurtă prezentare a cîtorva rezultate din lucrarea de disertație întocmită de Adolf Million la Institutul politehnic din Leningrad sub conducerea prof. dr. G. L. Petrov.

St. cerc. metalurg., tom 9, nr. 2, p. 253–274, București, 1964

dezvoltă presiuni enorme, care provoacă distrugerea locală a metalului sub formă de fisuri.

A doua grupă de teorii consideră de asemenea că hidrogenul se adună în defectele reţelei, dar acţiunea distrugătoare a hidrogenului nu s-ar datora presiunilor, ci adsorbţiei hidrogenului disociat pe suprafaţa interioară a defectelor şi acţiunii de reducere a energiei superficiale a reţelei cristaline.

Cea mai modernă teorie asupra fragilităţii datorite hidrogenului este teoria tensiunilor spaţiale maxime, elaborate în ultimii ani [1]. Această teorie pleacă de la fenomenul cunoscut că hidrogenul dizolvat în oţel are tendinţa de a difuza şi a se concentra în regiunile tensionate ale reţelei cristaline. Orice defect al reţelei cristaline este în acelaşi timp un concentrator de tensiune (efectul de încrestare). În momentul aplicării unei sarcini exterioare, în jurul defectelor se formează un cîmp de tensiuni spaţiale. Hidrogenul va avea tendinţa să se concentreze deci în timpul solicitării epruvetei, pe calea difuziei, în regiunile tensiunilor triaxiale maxime de întindere din jurul defectelor reţelei. Hidrogenul dizolvat în reţea o fragilizează şi astfel defectul iniţial are toate condiţiile să se extindă sub forma unor fisurări succesive pe măsura acumulării unor concentraţii critice de hidrogen în apropierea defectului iniţial.

Ultima teorie explică în mod uimitor de simplu o serie de fenomene ale fragilităţii datorite hidrogenului pe care celelalte teorii nu au fost în stare să le explice (ca, de exemplu, creşterea în timp a plasticităţii oţelului saturat cu hidrogen şi deformat la temperatură joasă).

Esenţial este faptul că teoria tensiunilor spaţiale maxime presupune prezenţa obligatorie a unor tensiuni triaxiale de întindere pentru apariţia fisurilor cauzate de hidrogen. Se ştie că, în cazul îmbinărilor sudate, astfel de tensiuni triaxiale sînt totdeauna prezente. De asemenea se cunoaşte faptul că fisurile de tipul fulgilor în îmbinări sudate nu se produc în absenţa hidrogenului dizolvat în metalul cordonului. După cum au arătat unele experienţe [2], [3], fisurile datorite hidrogenului se produc la sudarea oţelurilor moi şi autocălibile la aproximativ două ore după răcirea completă a sudurilor.

Pe baza rezultatelor publicate pînă în prezent în literatura de specialitate, a rămas deschisă următoarea problemă : de ce fisurile datorite hidrogenului se produc numai la sudarea cu electrozi ferito-perlitici, mai rar la oţelurile necălibile, foarte des la oţelurile călibile, şi de obicei nu se produc la sudarea cu electrozi austenitici, chiar în cazul oţelurilor foarte sensibile la fisurare?

În 1944 G. Hopkin [4] a sugerat prima ipoteză menită să explice formarea fisurilor în zona de influenţă termică prin acţiunea hidrogenului. În figura 1 [5] este dată schema acestei ipoteze : în timpul răcirii cordonului de sudură, solubilitatea hidrogenului scade treptat pînă la transformarea $\gamma - \alpha$, cînd scade brusc. Viteza de răcire fiind mare, se obţine o soluţie suprasaturată de hidrogen în oţel. Hidrogenul, avînd tendinţa să se elimine din soluţie solidă, se acumulează sub formă moleculară în defectele reţelei. În aceste defecte se formează presiuni mari, astfel că în jurul lor se creează o stare de tensiune triaxială, ceea ce echivalează

cu reducerea plasticității metalului. În cazul cordonului feritic, hidrogenul va difuza spre insulele de austenită nedescompusă din zona de influență termică, în stare să dizolve 8—10 cm^3 hidrogen față de 1,3 cm^3 pe 100 g, cît dizolvă ferita. Astfel zona de influență termică se suprasatu-

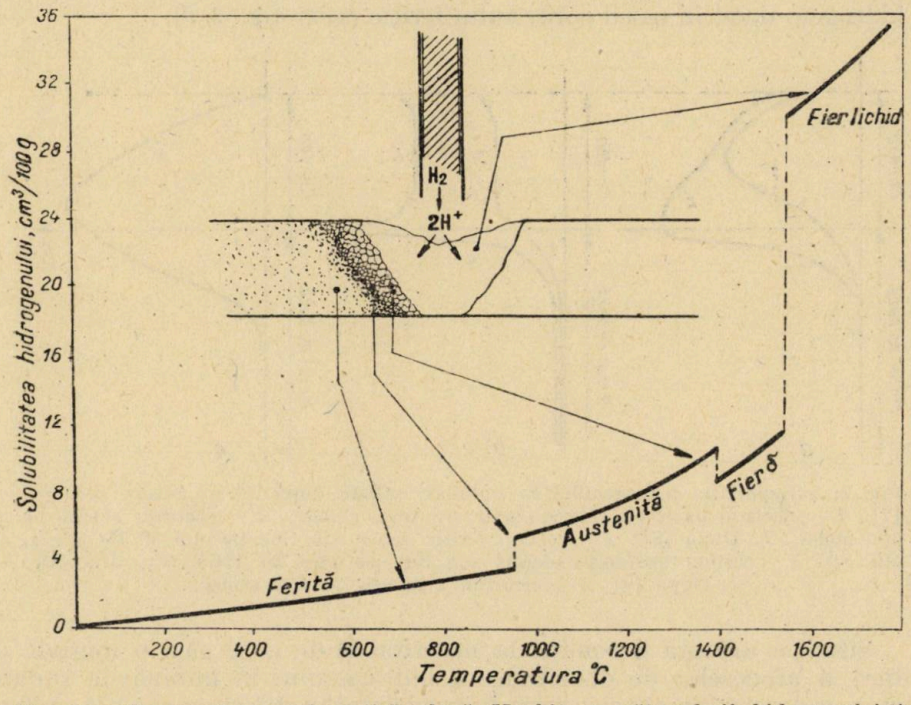


Fig. 1. — Reprezentarea schematică, după Hopkin, a pătrunderii hidrogenului în îmbinări sudate [5].

rează cu hidrogen. Din contra, în cazul cordonului austenitic, acesta e capabil să dizolve mai mult hidrogen în soluție pînă la răcirea completă. Astfel zona concentrației maxime de hidrogen se află nu în zona de influență termică, cum este în cazul cordonului feritic, ci chiar în cordonul austenitic.

Ceva mai tîrziu, ipoteza lui Hopkin a fost completată prin părerea [6] că, la sudarea oțelurilor aliate cu electrozi de clasă feritică, îmbogățirea zonei de influență termică cu hidrogen are loc deoarece austenita zonei de influență termică se descompune mai tîrziu, fiind mai puternic aliată decît austenita cordonului.

În ultimii ani s-au făcut încercări de a verifica ipoteza lui Hopkin prin măsurarea directă a concentrației hidrogenului în diferite zone ale îmbinării sudate.

În figura 2 sînt date curbele care arată caracterul repartiției hidrogenului (concentrația C), găsit de diverși autori în diferite îmbinări sudate.

Pe baza acestor rezultate nu se poate trage nici o concluzie care ar explica acţiunea hidrogenului asupra formării fisurilor în anumite zone preferenţiale ale sudurii. Rezultatele găsite de V. I. Lakomski şi colaboratorii săi [8] contrazic ipoteza lui Hopkin, întrucît în zona de influenţă termică a cordonului austenitic a fost măsurată o concentraţie mai mare de hidrogen decît în cazul cordonului feritic (vezi fig. 2 *b*).

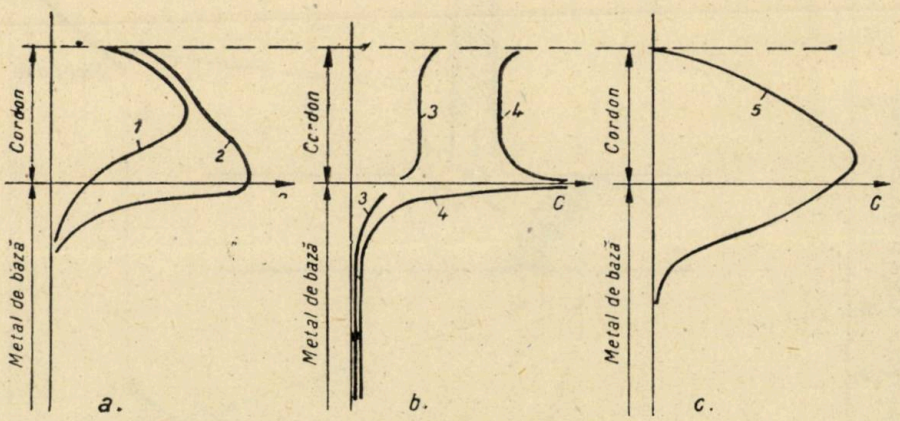


Fig. 2. — Repartiţia hidrogenului în îmbinări sudate după diverşi autori : *a*. După [7] : *1* — electrod bazic şi mineralo-acid pe oţel moale ; *2* — electrod rutilic pe oţel moale ; *b*. După [8] : *3* — cordon feritic depus sub flux pe oţel 30 HGS (Cr, Mn, Si) ; *4* — cordon austenitic depus sub flux pe oţel 30 HGS (Cr, Mn, Si) ; *c*. După [9] : *5* — electrod celulozic pe fier armco.

Situaţia arătată a condus la necesitatea de a se găsi o metodă de studiere a proceselor de distribuire a hidrogenului în îmbinările sudate, adică de a determina concentraţia hidrogenului în diferite zone ale sudurii la diferiţi timpi după efectuarea ei.

METODA DE CERCETARE

Metodele de studiere ale repartiţiei hidrogenului în îmbinările sudate sînt următoarele :

a. Determinarea cantitativă a concentraţiei hidrogenului în epruvete de dimensiuni mici, decupate pe cale mecanică din diferite zone ale îmbinării sudate. Această metodă a fost aplicată în două variante : N. Christensen [7] a tăiat epruvete sub formă de plăci subţiri, paralele cu suprafaţa cordonului, pe cînd Lakomski şi colaboratorii săi [8] au elaborat metoda scoaterii „dopurilor" din suduri încărcate automat. Ambele metode au folosit metoda de determinare a hidrogenului prin extracţie în vid.

b. Metoda analizei spectrale. De obicei, această metodă e însoţită de erori considerabile. În ultima vreme s-au obţinut unele rezultate interesante în micşorarea erorilor [10].

c. Determinarea calitativă a repartiției hidrogenului în secțiunea transversală a sudurii după eliminarea bulelor de hidrogen sub un strat de lichid vîscos aplicat pe suprafața șlifului. Această metodă a fost propusă de Christensen [7], apoi dezvoltată de M. Dadian [9]. Ea are dezavantajul că nu permite aprecierea cantitativă a concentrației locale a hidrogenului.

Metoda elaborată în cadrul experiențelor descrise mai jos se compune din două faze : în prima fază se determină repartiția calitativă a hidrogenului, în a doua fază se face corectura cantitativă a curbelor de repartiție obținute.

Metoda de studiere calitativă a repartiției hidrogenului difuzibil în suduri

În esență, metoda descrisă este o perfecționare a metodei Christensen-Dadian. Ea permite numai studierea repartiției hidrogenului difuzibil, și aceasta doar în cazul cînd îmbinarea sudată are în toate zonele sale aproximativ aceeași permeabilitate față de hidrogen, deci aproximativ aceeași structură. Acestor condiții le corespunde îmbinarea sudată din oțel necălibil cu cordon avînd aproximativ aceeași compoziție chimică.

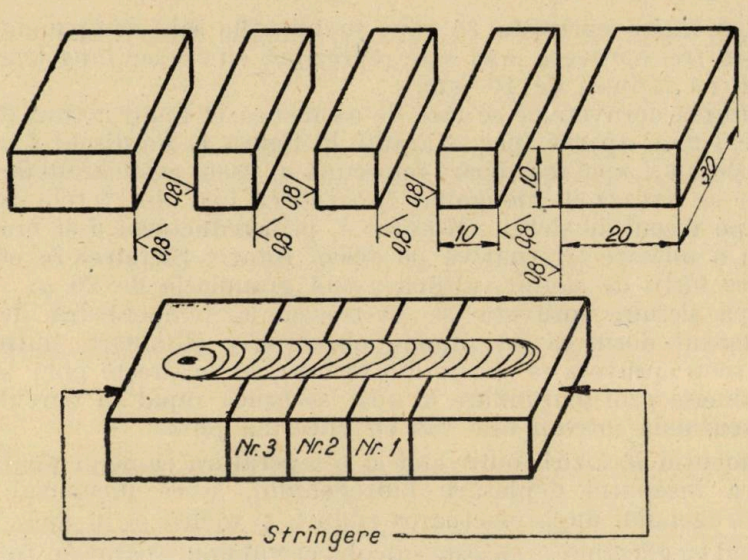
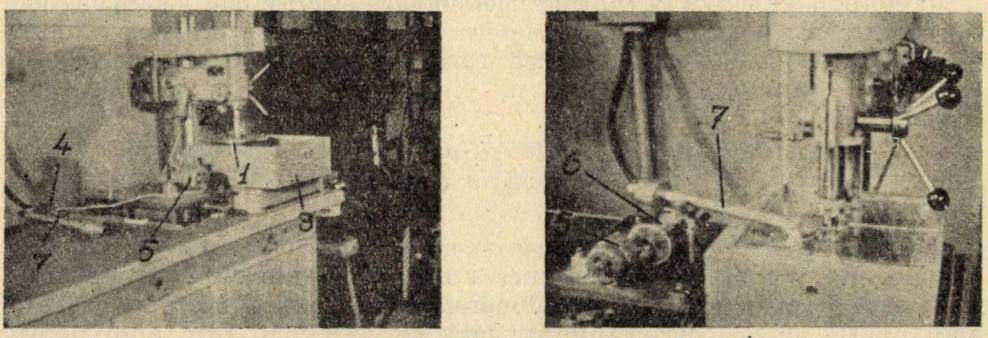


Fig. 3. — Epruveta compusă.

Din metalul de bază se execută o epruvetă compusă pe care se depune un cordon de sudură (fig. 3). Imediat după sudare epruveta compusă se răcește în apă, se usucă în curent de aer și se scufundă într-un termos în care se află un amestec de eter de petrol și gheață carbonică a cărui temperatură este în jur de —80°C.

Prin răcirea epruvetei compuse la —80°C se fixează repartiția hidrogenului corespunzătoare momentului terminării sudurii. Experien-

ţele altor autori [11], [12], cît şi experienţe proprii au arătat că la temperaturi în jur de —80°C difuzia hidrogenului este frînată în aşa măsură, încît în 48 de ore se elimină doar 5—7% din cantitatea totală de hidrogen difuzibil. Astfel se poate considera că practic nu au loc schimbări esenţiale în repartiţia sa.



a b

Fig. 4. — Aparat pentru şlefuirea epruvetelor sudate la temperatura de —80°C.

După răcire epruveta se rupe în bucăţile sale componente, astfel că se obţin trei epruvete mici care reprezintă cîte o secţiune transversală a sudurii, cu lăţimea de 10 mm.

Şlefuirea epruvetelor se face de asemenea la temperatura de —80°C cu ajutorul unui aparat special arătat în figura 4. Pe discul *1* se fixează hîrtia de şlefuit *2*, apoi se coboară împreună în vasul cu lichidul de răcire *3*. Epruveta se fixează în menghina *4*, astfel ca una din feţele secţionate să calce pe discul de şlefuit. Motorul *5*, prin reductorul *6* şi braţul *7* dă epruvetei o mişcare alternativă pe discul rotativ. Şlefuirea se efectuează pe diferite hîrtii de şlefuit, ultima avînd granulaţia de 20 μ.

După şlefuire epruveta se păstrează la temperatura de —80°C. La momentul dorit ea se supune observaţiei eliminării hidrogenului. În acest scop epruveta se scoate din termos, se încălzeşte pînă la temperatura camerei prin scufundare în apă, se usucă rapid în curent de aer, apoi se scufundă într-un mic vas cu glicerină pură.

Momentul încălzirii epruvetei la temperatura camerei poate fi considerat ca începutul deplasării hidrogenului, adică începutul redistribuţiei hidrogenului după efectuarea sudurii şi răcirii ei în apă.

Vasul cu glicerină se găseşte sub obiectivul unui aparat de fotografiat. Eliminarea bulelor de hidrogen se fixează astfel pe pelicula fotografică, în orice moment, cu mărirea dorită (în cazul nostru s-a fotografiat cu mărirea de două ori).

Întrucît hidrogenul nu se elimină numai spre suprafeţele epruvetei, ci se deplasează şi în interiorul ei, este foarte important ca la fiecare fotografiere să se noteze următoarele intervale de timp :

a) timpul scurs din momentul cînd epruveta a atins temperatura camerei pînă în momentul scufundării în glicerină ;

b) timpul scurs din momentul scufundării epruvetei în glicerină pînă în momentul fotografierii.

În continuare aceşti timpi se vor numi convenţional timpul *a* şi timpul *b*.

Dacă timpul *b* este scurt, astfel încît să se poată neglija deplasările hidrogenului în interiorul epruvetei ce au avut loc în acest interval, atunci se poate considera că mărimea şi densitatea bulelor de hidrogen reflectă repartiţia hidrogenului în epruvetă.

Se înţelege că epruveta poate fi scoasă în orice moment din glicerină, curăţată de bulele şi glicerina aderentă şi apoi din nou scufundată într-un vas cu glicerină proaspătă (în vechiul vas cu glicerină bulele de hidrogen desprinse de epruvetă au nevoie de timp pînă se ridică la suprafaţă).

O mai uşoară apreciere a dimensiunii şi distribuţiei bulelor de hidrogen se obţine dacă, după încălzirea la temperatura camerei, epruveta se atacă cu acid, de exemplu timp de 1 minut cu reactivul Norén (acid clorhidric 15 ml, apă 20 ml, clorură de cupru 1 g, acid picric 5 g, în 135 ml alcool etilic). După atac, pe mijlocul cordonului, în direcţie transversală, pe toată lăţimea epruvetei, se execută un riz cu ajutorul unui ac de oţel. Scufundînd epruveta în glicerină, se va observa că pe întreaga suprafaţă atacată cu acid eliminarea bulelor e frînată, şi ele se elimină cu precădere în riz. Acest fenomen a fost descoperit de Dadian [9] în cazul lustruirii electrolitice a epruvetelor. În cadrul experienţelor descrise în prezenta lucrare s-a înlocuit lustruirea electrolitică cu atac chimic. Aceasta s-a făcut din motivul că lustruirea electrolitică, fiind de fapt un proces opus încărcării catodice cu hidrogen, ar putea provoca oarecare îndoieli.

Bulele de hidrogen eliminate în rizul epruvetei atacate chimic se fotografiază şi, prin mărirea adecvată a clişeelor obţinute (în cazul nostru s-a folosit o mărire de 35 de ori), se poate măsura cu suficientă exactitate diametrul bulelor (d) şi distanţa lor de la linia de fuziune (y).

În figura 5 sînt date curbele care s-au obţinut prin astfel de măsurători. Cordonul de sudură e din oţel moale, depus cu un electrod bazic umezit, metalul de bază fiind oţel moale de tip OL 38.

Întrucît coeficientul de difuzie şi solubilitatea hidrogenului sînt aproximativ aceleaşi în toate zonele îmbinării sudate, se poate considera că volumul bulelor de hidrogen e direct proporţional cu concentraţia locală a hidrogenului în metal (C). Astfel curbele obţinute reprezintă repartiţia hidrogenului în îmbinarea sudată la diferiţi timpi (t), după răcirea forţată a sudurii.

Acest timp (t) este indicat în dreptul fiecărei curbe, ca suma timpilor *a* şi *b* definiţi mai sus.

După cum se vede, există o contradicţie aparentă între curbele pentru $t = 5$ şi $t = 12$ min : la $t = 12$ min concentraţia hidrogenului în epruvetă nu poate fi mai mare decît la $t = 5$ min. Aceasta se explică prin faptul că în timpul păstrării, prelucrării şi atacului chimic al epruvetei a avut loc eliminarea hidrogenului din straturile super-

ficiale ale epruvetei, ceea ce întîrzie puţin creşterea bulelor la începutul experienţei.

Acest fenomen împiedică compararea cantitativă a diferitelor curbe între ele. Afară de aceasta, dimensiunea redusă a epruvetei (lungimea

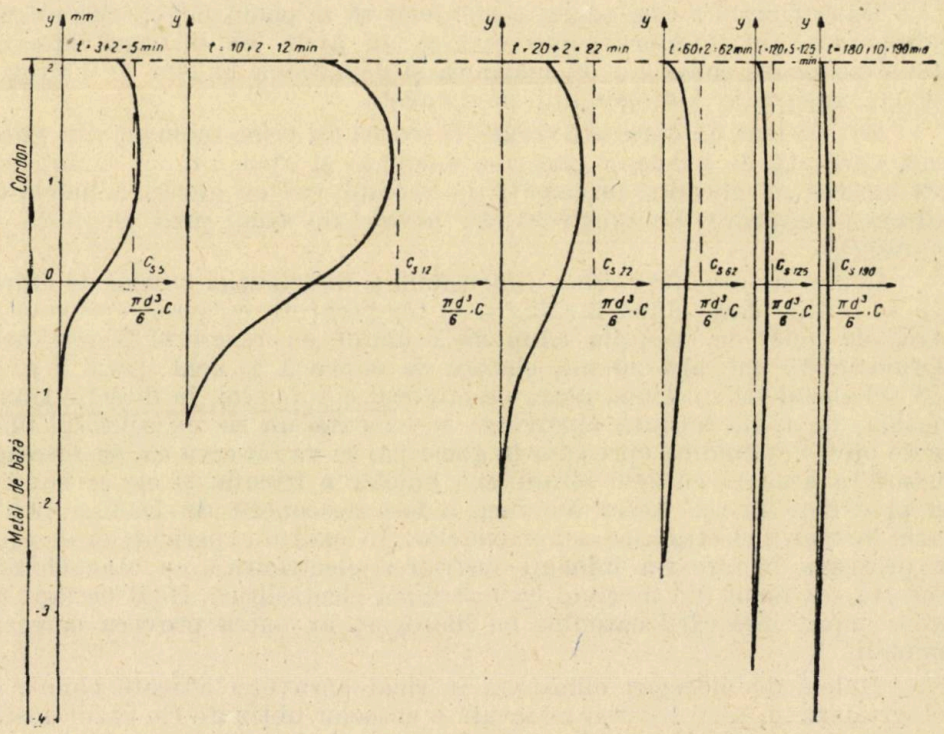


Fig. 5. — Curbele de repartiţie a hidrogenului după diametrul şi distribuţia bulelor de hidrogen formate sub glicerină.

cordonului e doar de 10 mm) duce la naşterea unui gradient al concentraţiei hidrogenului în lungul cordonului, ceea ce nu se întîmplă în cordoane cu lungime mare. După metoda de calcul propusă de G. I. Batalin [13], concentraţia instantanee a hidrogenului într-o epruvetă la distanţa x de la suprafaţa sa, după timpul t, poate fi determinată, pe baza legii similitudinii, după formula lui Gauss, aplicînd criteriul lui Fourier, şi anume :

$$C = C_s + (C_0 - C_s)\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_{\eta=0}^{\eta=\frac{x}{2\sqrt{D\cdot t}}} e^{-\eta^2}\cdot d\eta, \qquad (1)$$

unde

C este concentraţia hidrogenului la distanţa x de la suprafaţa epruvetei în momentul t ($cm^3/100$ g);

C_0 — concentraţia iniţială a hidrogenului în epruvetă ($cm^3/100$ g);

C_0 — concentrația hidrogenului la suprafața epruvetei (cm³/100 g);
D — coeficientul de difuzie a hidrogenului în metalul cordonului (cm²/s);
x — distanța de la suprafața epruvetei (cm);
t — timpul parcurs de la începutul eliminării hidrogenului din epruvetă (s);

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_{\eta=0}^{\eta=\frac{x}{2\sqrt{D\cdot t}}} e^{-\eta^2}\,d\eta = f\left(\frac{x}{2\sqrt{D\cdot t}}\right) - \text{funcția lui Gauss.}$$

Presupunem că la suprafața epruvetei în glicerină avem presiunea hidrogenului egală cu zero, adică eliminarea hidrogenului nu este frînată. Atunci formula de mai sus are forma

$$C = C_0 f\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right). \qquad (2)$$

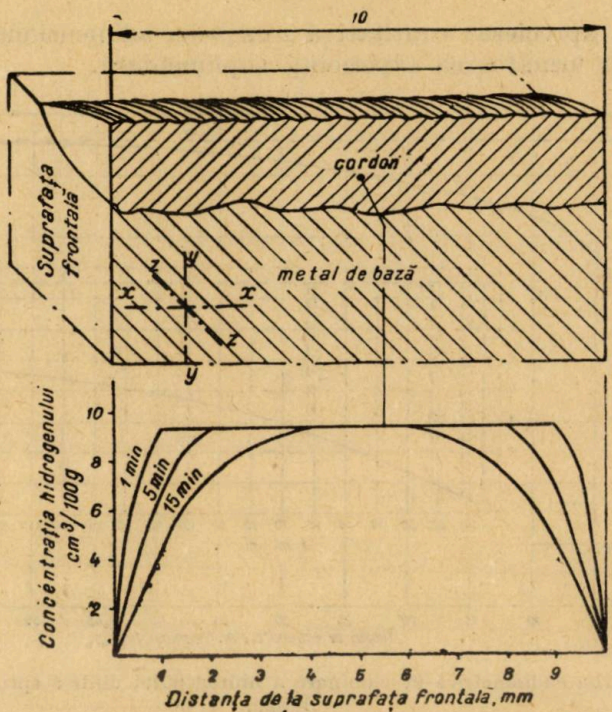


Fig. 6. — Variația concentrației hidrogenului în epruvete de sudură scurte.

Considerînd că tot hidrogenul e uniform repartizat numai în cordonul de sudură, avînd concentrația inițială $C_0 = 9{,}5$ cm³/100 g, iar coeficientul de difuzie în fierul α la 20°C $D = 0{,}15\cdot10^{-4}$ cm²/s [14] și presupunînd

că difuzia hidrogenului are loc numai în lungul cordonului, s-au calculat curbele de repartiţie ale hidrogenului în cordonul de sudură la diferiţi timpi după atingerea temperaturii camerei (fig. 6).

În cordoane de sudură lungi difuzia hidrogenului în lungul cordonului (direcţia $x - x$) nu are loc, ci numai în direcţia transversală ($y - y$ şi $z - z$). Rezultă de aici că epruveta scurtă de 10 mm ne poate da informaţii asupra difuziei hidrogenului în direcţie transversală ($y-y$) numai sub aspect calitativ. Se poate deci considera că curbele din figura 5 ne arată repartiţia hidrogenului în direcţia transversală a unui cordon de sudură lung sub aspect calitativ, fără a ne da vreo informaţie cantitativă.

Metoda de corecţie cantitativă a curbelor calitative de repartiţie a hidrogenului

Pentru aprecierea cantitativă a curbelor adimensionale din figura 5 se efectuează următoarea experienţă suplimentară.

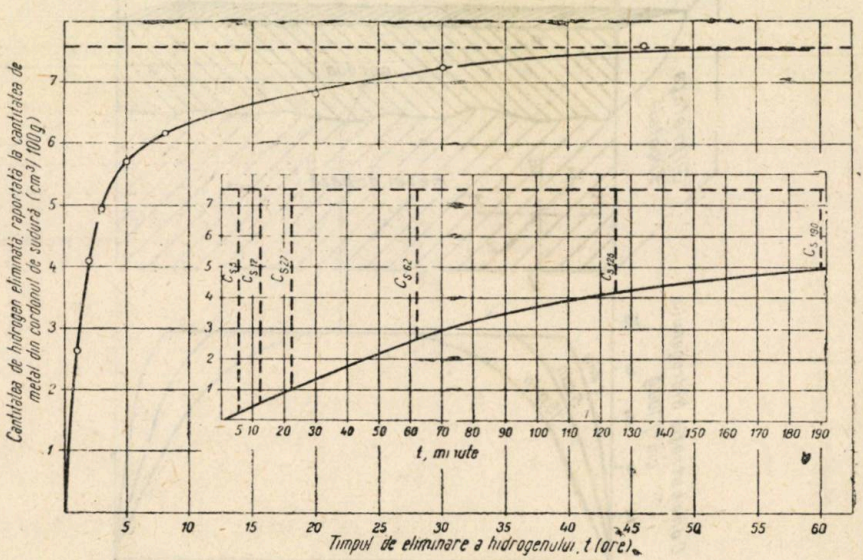


Fig. 7. — Curba eudiometrică de eliminare a hidrogenului dintr-o epruvetă de sudură lungă.

Pe o epruvetă nesecţionată relativ lungă (100 mm) de formă analogă cu epruveta compusă (fig. 3) se depune un cordon de sudură de 80 mm lungime, cu acelaşi electrod şi în aceleaşi condiţii tehnologice ca în experienţa anterioară. După răcire în apă, epruveta se introduce

într-un eudiometru. Cantitatea de hidrogen eliminată se notează periodic iar cu ajutorul datelor obținute se construiește curba de eliminare a hidrogenului din cordonul cu lungime mare (lungimea de 80 mm, din punctul de vedere al difuziei hidrogenului, poate fi considerată ca infinit lungă).

În figura 7 este dată această curbă, cantitatea de hidrogen fiind raportată la 100 g din metalul cordonului (partea inițială a curbei este reprezentată în centrul figurii la scara mai întinsă a timpului). Astfel

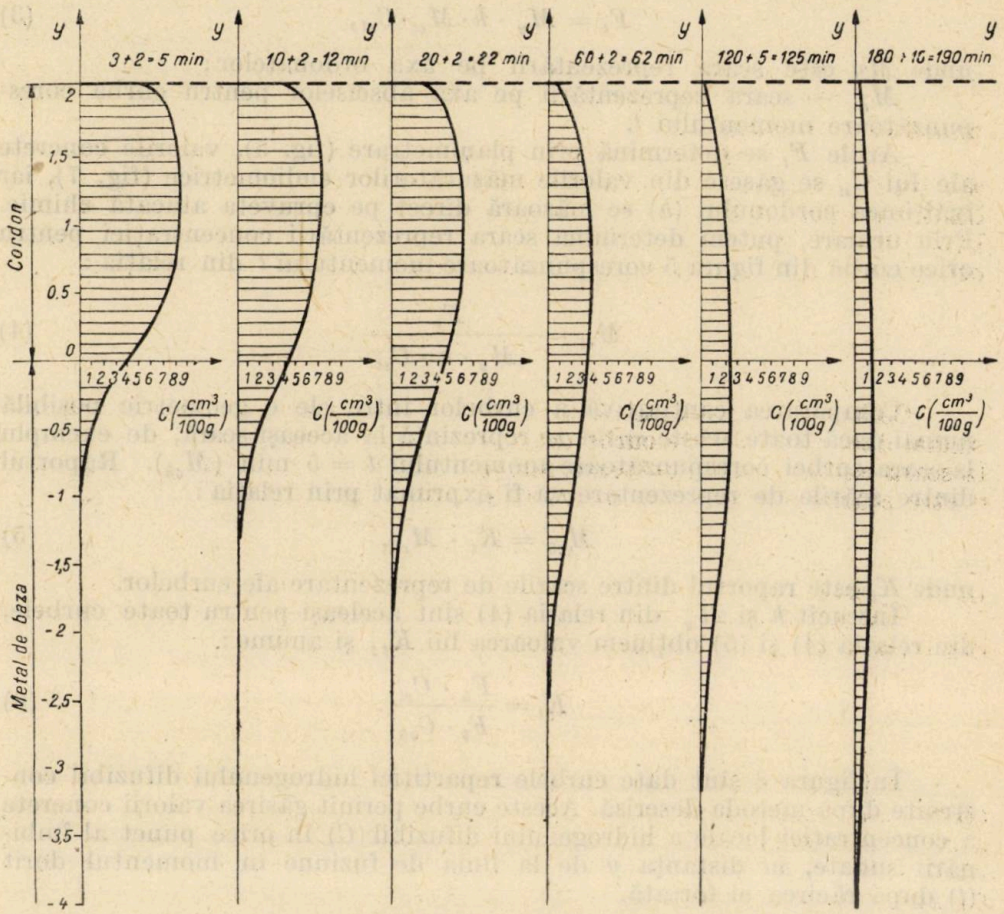


Fig. 8. — Repartiția hidrogenului într-o epruvetă din oțel necălibil sudată cu electrod ferito-perlitic.

putem determina cantitatea de hidrogen rămasă în epruvetă în momentul t (C_{st}), ca diferența dintre cantitatea totală de hidrogen difuzibil (C_s) (în cazul nostru 7,57 cm³/100 g) și cea eliminată în timpul respectiv.

Folosind aceste valori, putem recalcula curbele calitative din figura 5.

Dacă admitem că în epruveta lungă cantitatea de hidrogen pe unitatea de lungime este constantă, atunci aria F_t, limitată de curbele din figura 5 şi axa ordonatelor, reprezintă cantitatea de hidrogen difuzibil ce se găseşte în epruvetă în momentul corespunzător t, raportată la 100 g din metalul cordonului (C_{st}). Presupunem în continuare că tot hidrogenul e uniform repartizat numai în cordonul de sudură. În figura 5 aceasta se va putea reprezenta printr-un dreptunghi cu baza C_{st}, înălţimea h (înălţimea cordonului) şi aria F_t, deci

$$F_t = M_y \cdot h \cdot M_{ct} \cdot C_{st}, \tag{3}$$

unde My este scara reprezentării pe axa ordonatelor;

M_{ct} — scara reprezentării pe axa absciselor pentru curba corespunzătoare momentului t.

Ariile F_t se determină prin planimetrare (fig. 5), valorile concrete ale lui C_{st} se găsesc din valorile măsurătorilor eudiometrice (fig. 7), iar înălţimea cordonului (h) se măsoară direct pe epruveta atacată chimic. Prin urmare, putem determina scara reprezentării concentraţiei pentru orice curbă din figura 5 corespunzătoare momentului t din relaţia:

$$M_{ct} = \frac{F_t}{M_y \cdot h \cdot C_{st}}. \tag{4}$$

Compararea cantitativă a curbelor între ele e geometric posibilă numai dacă toate aceste curbe se reprezintă la aceeaşi scară, de exemplu la scara curbei corespunzătoare momentului $t = 5$ min (M_{c5}). Raportul dintre scările de reprezentare va fi exprimat prin relaţia:

$$M_{c5} = K_t \cdot M_{ct}, \tag{5}$$

unde K_t este raportul dintre scările de reprezentare ale curbelor.

Întrucît h şi M_y din relaţia (4) sînt aceleaşi pentru toate curbele, din relaţia (4) şi (5) obţinem valoarea lui K_t, şi anume:

$$K_t = \frac{F_5 \cdot C_{st}}{F_t \cdot C_{s5}}. \tag{6}$$

În figura 8 sînt date curbele repartiţiei hidrogenului difuzibil construite după metoda descrisă. Aceste curbe permit găsirea valorii concrete a concentraţiei locale a hidrogenului difuzibil (C) în orice punct al îmbinării sudate, la distanţa y de la linia de fuziune în momentul dorit (t) după răcirea ei forţată.

REZULTATELE EXPERIMENTALE

Cum s-a arătat mai sus, metoda propusă pentru cercetarea proceselor de distribuire a hidrogenului în îmbinări sudate e aplicabilă direct numai la sudarea oţelurilor necălibile cu cordoane de asemenea necălibile.

Aceasta însă nu exclude posibilitatea obținerii unor rezultate și în cazul oțelurilor călibile.

În cadrul lucrărilor experimentale descrise mai jos s-au întrebuințat trei tipuri de oțeluri în calitate de metal de bază : oțel necălibil (de tipul OL 38, marca sovietică St. 3), oțel slab călibil (slab aliat, marca sovietică EI —531) și oțel puternic călibil (de tipul OLC 45, marca sovietică 45).

În tabela 1 sînt date compoziția chimică a acestor oțeluri și duritatea lor în stare inițială și după sudare în zona de influență termică.

Tabela 1

Marca oțelului	Compoziția chimică, %									Duritatea, Hv	
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	V	S	P	în starea inițială	în zona de influență termică
St. 3	0,11	0,31	0,02	0,046	0,16	—	—	0,024	0,033	120	170
EI—531	0,12	0,52	0,37	2,46	0,46	0,46	0,28	0,014	0,020	160	330
45	0,42	0,62	0,36	0,13	0,27	—	—	0,025	0,022	170	660

În baza analizei cineticii descompunerii austenitei în timpul răcirii după sudare, se poate considera cu titlu orientativ că în zona de influență termică se obțin următoarele cantități de produse structurale perlito-bainitice : St. 3 95%, EI —531 80%, oțel 45 20%, restul fiind martensită.

Depunerea cordonului de sudură s-a efectuat cu diferiți electrozi avînd caracteristicile indicate în tabela 2.

Tabela 2

Marca electrodului	Tipul învelișului	Tipul metalului depus	Compoziția chimică a metalului depus, %						Regimul de sudare
			C	Mn	Si	C	Ni	Mo	
UONII—13/45	bazic cu CaO și CaF_2	ferito-perlitic	0,10	0,72	0,20	—	—	—	I =135—140 A
EL Mo B			0,11	0,89	0,24	—	—	0,80	U = 20 V V_s= 30 m/oră
EL 48 T	rutilic		0,09	1,57	0,15	—	—	—	
H18N11M	bazic cu CaO și Ca F_2	austenitic	0,10	1,30	0,45	18,5	10,5	0,90	I =110 —120 A
H16N25M5			0,10	1,58	0,43	16,5	26	5,5	U = 25 V V_s= 30 m/oră

Alegerea electrozilor s-a făcut pe baza necesității de a varia tipul electrozilor și cantitatea de hidrogen introdusă în sudură. În acest scop electrozii au fost supuși în prealabil unor tratamente diferite. În tabela 3

sînt date cantitățile de hidrogen din metalul depus cu electrozii supuși la diferite tratamente prealabile. Pentru electrozii de tip ferito-perlitic, datele se referă la hidrogenul difuzibil, pe cînd la electrozii austenitici la cantitatea totală de hidrogen, măsurată prin extracție în vid.

Trebuie îndreptată atenția asupra faptului că valorile din tabela 3 s-au determinat în metalul depus într-o cochilă de cupru răcită cu apă după metoda recomandată de H. Zitter [15]. Cum au arătat experiențele preliminare, această metodă dă valorile cele mai apropiate de cantitatea de hidrogen în metalul cordonului depus pe epruvetele compuse folosite în experiențele descrise.

Tabela 3

Nr. crt.	Marca electrodului	Tratamentul anterior	Cantitatea de hidrogen din metalul depus $cm^3/100\ g$
1	UONII – 13/45	uscare timp de 2 ore la 550°C	1,49
2	EL Mo B	uscare timp de 1 oră la 500°C	4,83
3	UONII – 13/45	umezire timp de 6 ore la umid. rel. 95–100%	9,10
4	EL 48 T	păstrarea la aer	14,10
5	H18N11M	umezire timp de 6 ore la umid. rel. 95–100 %	12,62
6	H16N25M5	umezire timp de 6 ore la umid. rel. 95–100 %	13,22
7	H16N25M5	uscare timp de 2 ore la 500°C.	2,86

Conform metodei de lucru descrise mai sus, eliminarea bulelor de hidrogen pe suprafața epruvetelor fracționate s-a urmărit vizual și s-a fotografiat periodic pînă la încetarea completă a eliminării hidrogenului. S-a efectuat un număr de cca. 1 500 de fotografii pe diferite epruvete. În figura 9 sînt date unele fotografii caracteristice ale eliminării bulelor de hidrogen în cazul cordoanelor de tip ferito-perlitic.

Sub fiecare fotografie sînt indicate intervalele de timp sub forma $a + b = t$.

În figura 10 sînt date fotografii asemănătoare pentru cazul cordonului austenitic.

Cu scopul de a verifica influența posibilă a hidrogenului rezidual din metalul de bază după schema sugerată de V.V. Frolov [16], adică difuzia hidrogenului pe seama gradientului de temperatură din timpul sudării, s-au repetat o serie de experiențe cu metal de bază din care în prealabil, s-a îndepărtat întreaga cantitate de hidrogen rezidual prin extracție în vid timp de 1 oră la temperatura de 650–700°C. La nici

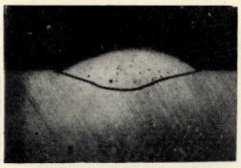
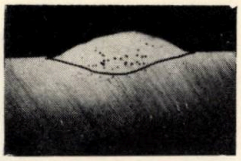
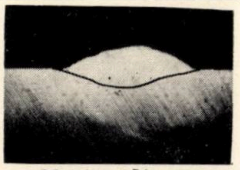
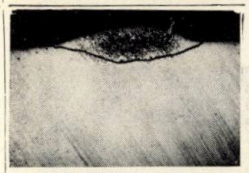
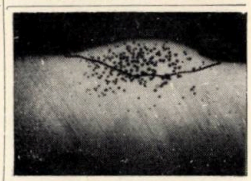
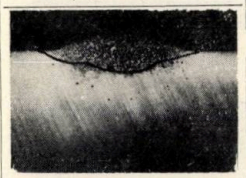
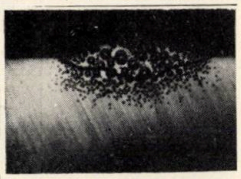
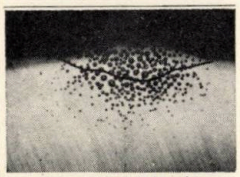
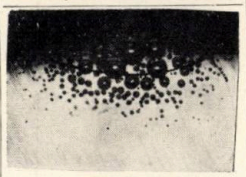
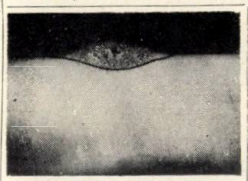
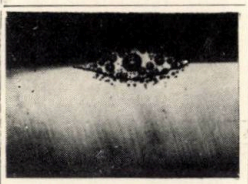
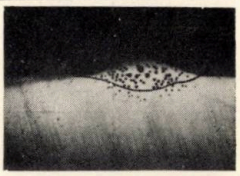
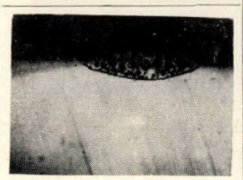
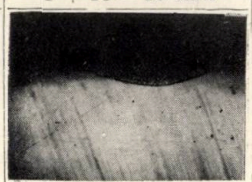
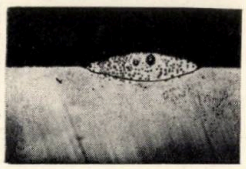
Nr. crt.	Tipul și marca metalului de bază	Marca electrodului și concentrația hidrogenului în metalul cordonului	Aspectul eliminării bulelor de hidrogen la diferiți timpi după atingerea temperaturii ambiante		
1	Oțel necălibil St. 3	UONII — 13/45 1,49 cm³/100 g	 3 + 2 = 5 min	 3 + 15 = 18 min	 20+30=50 min
2		EL Mo. B 4,83 cm³/100 g	 3 + 2 = 5 min	 3 + 15=18 min	 20+30=50 min
3		UONII — 13/45 9,10 cm³/100 g	 3 + 2 = 5 min	 3 + 15 = 18 min	 20+30=50 min
4		EL 48 T 14,4 cm³/100 g	 3 + 2 = 5 min	 3 + 15 = 18 min	 40+10=50 min
5	Oțel slab călibil EI—531	EL 48 T 14,4 cm³/100 g	 3 + 2 = 5 min	 3 + 15 = 18 min	 40+10=50 min
6	Oțel puternic călibil 45	EL 48 T 14,4 cm³/100 g	 3 + 2 = 5 min	 3 + 15=18 min	 40+10=50 min

Fig. 9. — Aspectul bulelor de hidrogen formate pe epruvete sudate cu electrozi ferito-perlitici.

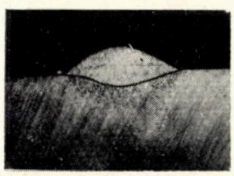
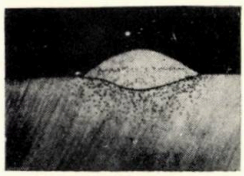
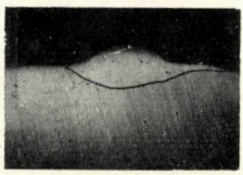
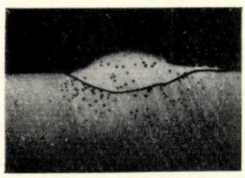
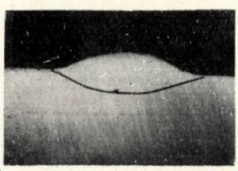
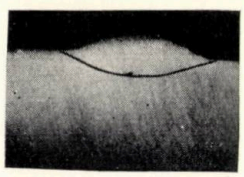
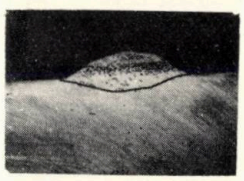
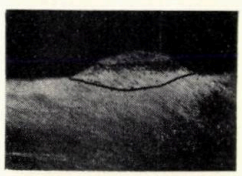
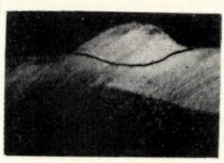
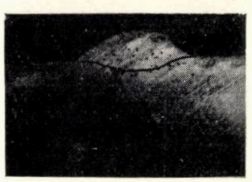
Nr. crt.	Tipul și marca metalului de bază	Marca electrodului și concentrația hidrogenului în metalul cordonului	Aspectul eliminării bulelor de hidrogen la diferiți timpi după atingerea temperaturii ambiante	
7	Oțel necălibil St. 3	H18N11M 12,62 cm³/100 g	 1+6=7 min	 1+19=20 min
8		H16N25M5 13,22 cm³/100 g	 2+5=7 min	 2+18=20 min
9		H18N11M 2,86 cm³/100 g	 1 + 5 = 6 min	 1+239=240 min
10	Oțel slab călibil EI—531	H18N11M 12,62 cm³/100 g	 1,5+5=6,5 min	 1,5+10=11,5 min
11	Oțel puternic călibil 45	H18N11M 12,62 cm³/100 g	 1+5=6 min	 1+19=20 min

Fig. 10. — Aspectul bulelor de hidrogen formate pe epruvete sudate cu electrozi austenitici.

una din aceste experienţe nu s-a observat vreo deosebire faţă de cazul utilizării metalului de bază în stare nedeshidrogenată.

Toate experienţele s-au efectuat atît pe epruvete neatacate chimic după şlefuire, cît şi pe epruvete atacate chimic pe care s-a trasat un riz cu acul de oţel.

După epruvetele din oţel moale cu cordon ferito-perlitic s-au construit curbele de repartiţie a hidrogenului de tipul celor arătate în figura 5. Pe baza acestor curbe şi pe baza fenomenelor observate pe celelalte epruvete s-a trecut la interpretarea rezultatelor experimentale.

ANALIZA REZULTATELOR

Analiza rezultatelor experimentale descrise mai sus permite să se facă următoarele constatări principale:

1. Procesele de distribuire a hidrogenului în îmbinările sudate, la temperatura camerei, depind în măsură esenţială de starea structurală a diferitelor zone ale îmbinării sudate. Cu cît duritatea metalului este mai mare, adică cu cît gradul de călire este mai înalt, cu atît mai greu difuzează hidrogenul în zona respectivă.

Această constatare coincide cu rezultatele măsurătorilor efectuate de alţi cercetători privind viteza de difuzie a hidrogenului în martensită. Cercetătoarea sovietică S.S. Nosîreva [17] a găsit că viteza de difuzie a hidrogenului în martensită e de 6—7 ori mai mică decît în acelaşi metal cu structură de normalizare.

Prin urmare, zona de influenţă termică călită constituie un fel de „barieră" pentru difuzia hidrogenului spre straturile mai adînci ale metalului de bază.

2. În cazul a diferite cantităţi de hidrogen introduse în timpul sudării, caracterul proceselor de distribuţie a hidrogenului în îmbinarea sudată nu se schimbă. Concentraţia iniţială a hidrogenului determină numai intensitatea proceselor.

Din această constatare rezultă că, pe baza unui caz concret cu anumită concentraţie iniţială a hidrogenului, se poate întocmi schema generală a proceselor de distribuire a hidrogenului în îmbinările sudate pentru toate cazurile analoge, avînd orice concentraţie iniţială a hidrogenului (sau, cel puţin, în limitele concentraţiilor studiate în lucrarea de faţă, de la 1,5 pînă la 15 cm^3 /100 g).

3. La folosirea electrozilor cu diferite tipuri de înveliş (bazic, rutilic etc.) nu s-a observat nici o deosebire în caracterul proceselor de distribuire a hidrogenului. Pe baza acestei constatări practice şi pe baza consideraţiilor teoretice, nu există motive spre a presupune că tipul învelişului electrozilor ar avea vreo influenţă asupra caracterului proceselor de distribuire a hidrogenului în îmbinările sudate.

4. De asemenea s-a constatat că hidrogenul rezidual în metalul de bază, în limitele concentraţiilor obişnuite în produse laminate, nu joacă vreun rol important în procesele de repartiţie a hidrogenului introdus prin procesul de sudare.

5. La sudarea cu electrozi austenitici, cordonul de sudură poate ceda hidrogen zonei de influență termică, la temperatura camerei, dacă concentrația hidrogenului e mare, ca, de exemplu, la sudarea cu electrozi umezi. Se observă că metalul cordonului de sudură cu rezerva de austenitizare mai mare, ca, de exemplu, electrodul de tip H16 N25 (Cr 16 Ni 25), reține mai bine hidrogenul decît electrozii cu rezerva de austenitizare mai mică, ca, de exemplu, electrozii de tip H18 N11 (Cr18 Ni 11).

Cînd cantitatea de hidrogen în cordonul austenitic e mică (ca, de exemplu, în cazul utilizării electrozilor austenitici uscați), se poate considera că cordonul de sudură nu cedează hidrogen zonei de influență termică.

6. Poate fi considerată suficient de întemeiată presupunerea, că repartiția inițială (adică în momentul răcirii forțate după sudare) a hidrogenului în îmbinările sudate este aceeași, indiferent dacă metalul de bază este călibil sau necălibil, iar metalul cordonului de tip feritic sau austenitic.

Această presupunere se bazează pe următoarele:

a. Experiențele au arătat că eliminarea bulelor de hidrogen în zona de influență termică, la sudarea oțelului necălibil, are în perioada inițială aproximativ același aspect atît în cazul cordonului feritic, cît și a celui austenitic.

b. În domeniul temperaturilor înalte (mai sus de punctul Ar_3), cînd solubilitatea și viteza de difuzie a hidrogenului sînt relativ mari, oțeluri de compoziție diferită se găsesc în aceeași stare structurală, și anume în stare austenitică. La cantități mici ale elementelor de aliere, coeficientul de difuzie a hidrogenului în oțeluri are aproximativ aceeași valoare ca și la fierul pur. Conform datelor din literatură, acest lucru e valabil nu numai la temperaturi înalte, ci și la temperatura ambiantă [18].

c. Cu toate că, în domeniul temperaturilor de descompunere a austenitei, pentru oțelurile călibile și necălibile coeficientul de difuzie a hidrogenului este diferit, se poate considera că în acest interval al ciclului termic nu se pot naște deosebiri esențiale în repartizarea hidrogenului. La răcire forțată, viteza de răcire a sudurii este foarte mare, astfel timpul în care ea ajunge de la temperatura de 800°C la temperatura ambiantă nu depășește 25 s.

Pe baza acestor constatări și pe baza curbelor din figura 8 pot fi construite curbele de repartiție a hidrogenului în îmbinările sudate pentru toate cele 4 cazuri tipice:

1) oțel necălibil, cordon ferito-perlitic,
2) oțel necălibil, cordon austenitic,
3) oțel călibil, cordon ferito-perlitic,
4) oțel călibil, cordon austenitic.

În figura 11 sînt date aceste curbe la o scară fictivă pentru cazul cordonului perlito-feritic, iar în figura 12 pentru cazul cordonului austenitic. Liniile întrerupte se referă la metal de bază puternic călibil, liniile pline la metal de bază necălibil.

Cu ajutorul acestor curbe poate fi determinată concentrația locală a hidrogenului în orice punct al îmbinării sudate, în orice moment după răcirea ei forțată.

Valoarea numerică a concentrației locale C se găsește cunoscînd pe h (înălțimea cordonului) și pe C_s (cantitatea de hidrogen difuzibil

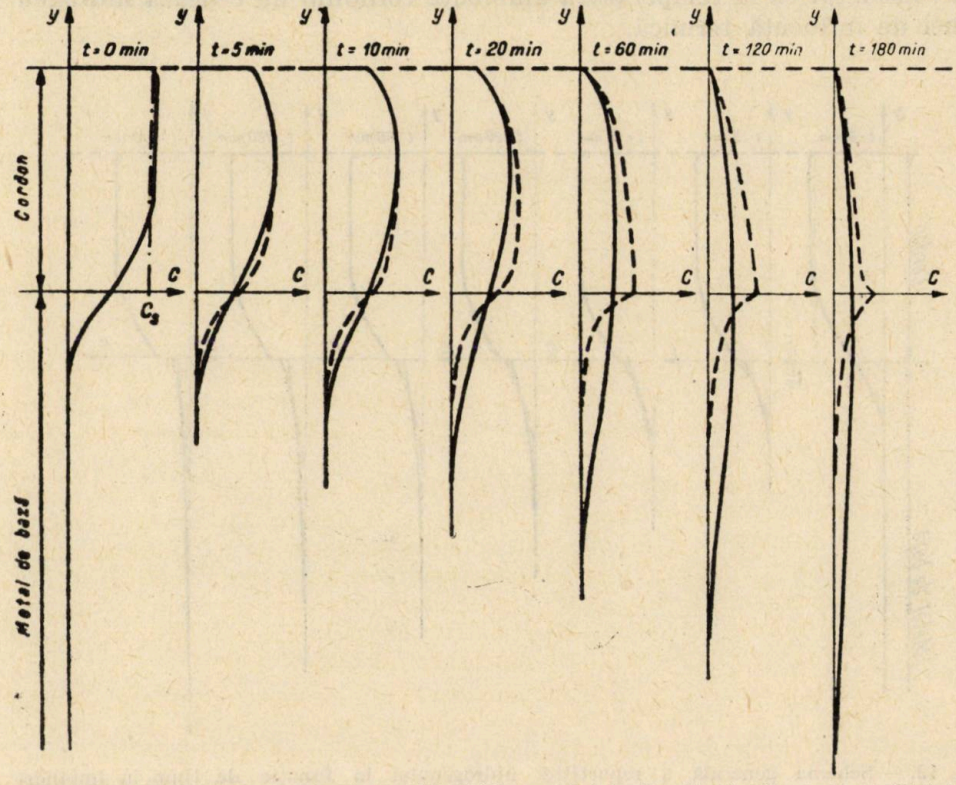


Fig. 11. — Schema generală a repartiției hidrogenului în funcție de timp în îmbinări sudate cu cordon ferito-perlitic.

măsurată în 100 g din metalul cordonului). Dacă, de exemplu, $C_s = 12{,}5$ cm³/100 g, iar pe figurile 11 și 12 segmentul $O - C_s$ are lungimea de 10 mm, atunci pentru concentrația locală C fiecare $\frac{10}{12{,}5} = 0{,}8$ mm corespunde la 1 cm³/100 g.

Curbele referitoare la oțeluri călibile au fost construite admițînd că zona de influență termică constă din martensită, în care coeficientul de difuzie a hidrogenului e de 6,5 ori mai mic decît în zona de influență termică cu structură ferito-perlitică. Dacă luăm în considerare că pentru orice valoare concretă a funcției lui Gauss din relația (1), adîncimea undei de difuzie este proporțională cu rădăcina pătrată a coeficientului de difuzie

$$x = K \sqrt{D \cdot t},$$

atunci pentru $t = \text{const.}$ adîncimea difuziei hidrogenului în zona de influență termică martensitică va fi de $\sqrt{6,5} \approx 2,5$ ori mai mică decît în zona de influență termică a oțelului necălibil.

La construirea curbelor referitoare la cordonul austenitic (fig. 12) s-a considerat că la temperatura ambiantă cordonul nu cedează hidrogen zonei de influență termică.

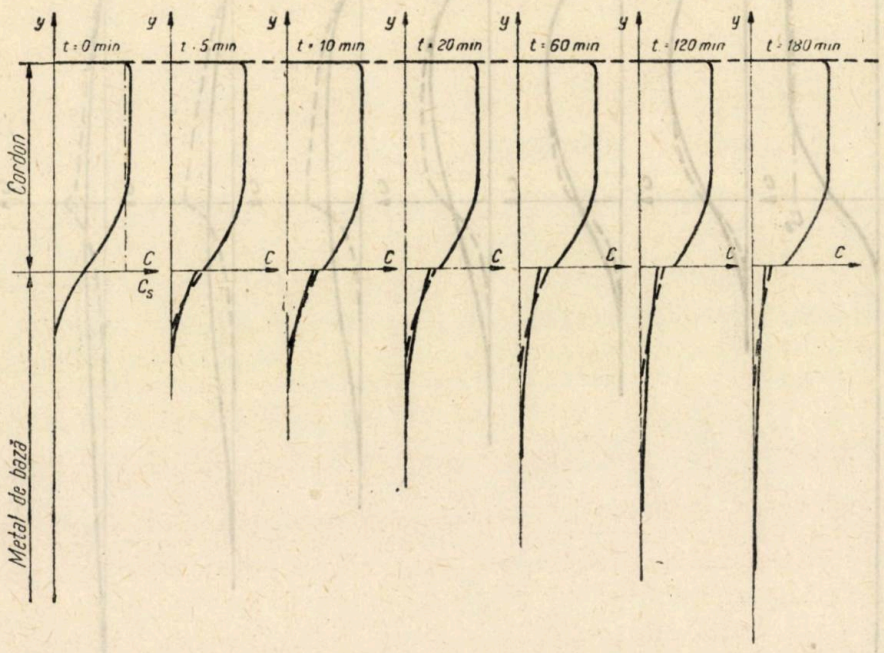


Fig. 12. — Schema generală a repartiției hidrogenului în funcție de timp în îmbinări sudate cu cordon austenitic.

Din punctul de vedere al influenței hidrogenului asupra formării fisurilor în zona de influență termică interes deosebit prezintă variația în timp a concentrației hidrogenului în apropierea liniei de fuziune, deci acolo unde de obicei se produc fisurile. În acest scop, pe baza valorilor măsurate pe figurile 11 și 12, s-au construit curbele din figura 13. Din aceste curbe se văd deosebiri esențiale între cele patru cazuri tipice studiate; liniile întrerupte se referă la metal de bază puternic călibil, liniile pline la metal de bază necălibil.

În cazul cordonului austenitic, concentrația hidrogenului în apropierea liniei de fuziune scade monoton, pe cînd în cazul cordonului feritic are loc întîi o creștere a concentrației hidrogenului, ca, ajungînd după un

anumit timp la un maximum, să scadă apoi continuu. În ambele cazuri, călirea zonei de influență termică provoacă întîrzierea eliminării hidrogenului, iar în cazul cordonului feritic, și o creștere a valorii maxime a concentrației hidrogenului.

Analizînd aceste rezultate din punctul de vedere al teoriilor existente despre mecanismul fragilizării datorită hidrogenului în general și formării

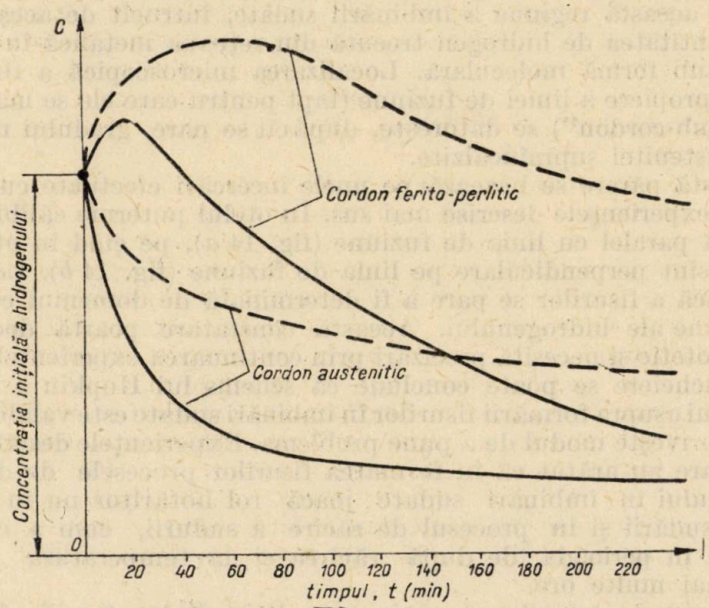


Fig. 13. — Variația concentrației hidrogenului în zona sub-cordon a îmbinărilor sudate după răcirea lor forțată.

fisurilor datorite hidrogenului în special, se ajunge la următoarea situație :

Pe de o parte, lucrările lui R. A. Kozlov [19] au arătat că fragilitatea sudurilor este maximă imediat după sudare, adică atunci cînd concentrația hidrogenului difuzibil (dizolvat deci în rețeaua metalică) este maximă. Această constatare, de fapt de mult cunoscută în cazul oțelurilor nesudate încărcate cu hidrogen, obligă să admitem ca cea mai verosimilă teoria tensiunilor spațiale maxime. În acest caz, explicația apariției fisurilor în cazul sudării oțelurilor călibile cu cordon ferito-perlitic s-ar explica prin maximul curbei corespunzătoare din figura 13, iar absența acestor fisuri în cazul sudării acelorași oțeluri cu cordon austenitic prin absența acestui maximum.

Această presupunere vine însă în contradicție cu faptul constatat în practică că fisurile apar în sudurile oțelurilor călibile cu cordon ferito-perlitic și la concentrații de hidrogen relativ scăzute, pe cînd la sudarea cu cordon austenitic ele nu apar chiar la concentrații relativ mari de hidrogen.

Pe de altă parte, apariția fisurilor la un anumit timp după răcirea sudurii ne determină să presupunem că teoria presiunilor hidrogenului

molecular în defecte de asemenea nu poate fi considerată ca neîntemeiată. La fel stau lucrurile cu teoria adsorbției.

În baza rezultatelor obținute în prezenta lucrare există temei de a presupune că rolul hidrogenului asupra formării fisurilor în zona de influență termică a sudurilor se manifestă nu numai prin nivelul concentrației hidrogenului, ci și prin durata menținerii concentrației relativ ridicate în această regiune a îmbinării sudate, întrucît de acești factori depinde cantitatea de hidrogen trecută din rețeaua metalică în defectele existente sub formă moleculară. Localizarea microscopică a fisurilor în imediata apropiere a liniei de fuziune (fapt pentru care ele se mai numesc și „fisuri sub-cordon") se datorește, după cît se pare, gradului maxim de călire a austenitei supraîncălzite.

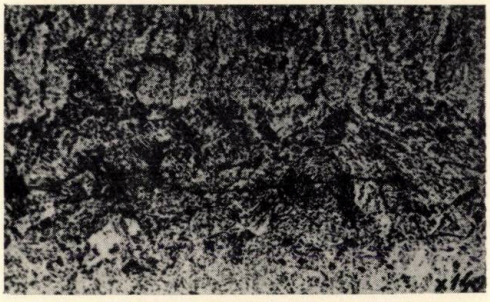
Această părere se bazează pe unele încercări efectuate cu oțelurile folosite în experiențele descrise mai sus. În oțelul puternic călibil, fisurile se dezvoltă paralel cu linia de fuziune (fig. 14 *a*), pe cînd în oțelul slab călibil ele sînt perpendiculare pe linia de fuziune (fig. 14 *b*). Localizarea macroscopică a fisurilor se pare a fi determinată de domeniul concentrațiilor maxime ale hidrogenului. Această constatare poartă deocamdată caracter ipotetic și necesită precizări prin continuarea experiențelor.

În încheiere se poate conclude că schema lui Hopkin a influenței hidrogenului asupra formării fisurilor în îmbinări sudate este valabilă numai în ceea ce privește modul de a pune problema. Experiențele descrise în prezenta lucrare au arătat că în formarea fisurilor procesele de distribuire a hidrogenului în îmbinări sudate joacă rol hotărîtor nu în perioada efectuării sudării și în procesul de răcire a sudurii, cum a considerat Hopkin, ci în perioada de după răcirea ei la temperatura ambiantă timp de mai multe ore.

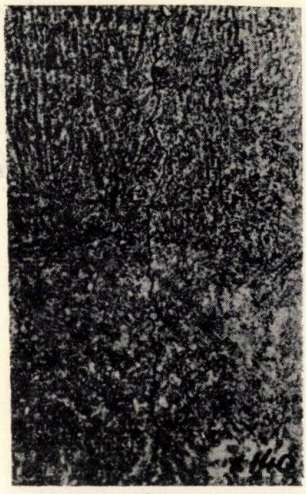
Cît privește acceptarea uneia sau alteia dintre teoriile fragilității datorite hidrogenului pentru explicarea mecanismului de formare a fisurilor în îmbinări sudate, se pare că trebuie acceptată teoria tensiunilor spațiale maxime, dar nu trebuie exclusă influența presiunilor hidrogenului molecular în microdefectele structurii și rețelei cristaline, cît și influența rolului adsorbției hidrogenului pe suprafața interioară a acestor defecte.

Astfel poate fi sugerat următorul mecanism de formare al fisurilor de tipul fulgilor în îmbinările sudate: conform teoriei dislocațiilor, confirmată de experiență, metalelor le sînt caracteristice defecte ale structurii cristaline. Aceste defecte constituie în același timp atît concentratori de tensiune, cît și colectori în care hidrogenul dizolvat în rețea se adună în timp sub formă moleculară și dezvoltă presiuni mari. Datorită tensiunilor interne și externe, care, la rîndul lor, sînt accentuate de către acțiunea presiunilor din colectori, în jurul acestor efecte se creează o stare spațială de tensiune, ceea ce duce la creșterea concentrației hidrogenului în aceste microvolume, conform schemei propuse de teoria tensiunilor spațiale maxime.

Starea de tensiune triaxială și concentrația mărită a hidrogenului duc la reducerea aproape totală a plasticității metalului în aceste microvolume. În vîrful defectelor, energia superficială a metalului este slăbită datorită adsorbției hidrogenului disociat aflat în defecte, conform meca-



a



b

Fig. 14. *a* — Fisuri tipice sub-cordon la sudarea unui oţel puternic călibil (0,42 % C) cu electrod ferito-perlitic (14 cm^3 H_2/100 g); *b* — fisură datorită hidrogenului la sudarea unui oţel slab călibil (0,12 % C, 2,46 % Cr) cu acelaşi electrod.

nismului propus de teoria adsorbției. Astfel, la un moment critic, sub acțiunea tensiunilor prezente și a presiunii din defecte are loc ruperea locală a metalului. Dacă îmbinarea sudată este supusă unor sarcini exterioare, fisurile create se pot propaga pînă la distrugerea totală a îmbinării sudate; dacă, în schimb, sînt prezente numai tensiuni interne, caracteristice oricărei îmbinări sudate, procesul continuă pînă cînd tensiunile se relaxează și astfel ruperea produsă rămîne inclusă în metal sub formă de fisură microscopică.

CONCLUZII

1. Metoda experimentală elaborată și descrisă în prezenta lucrare permite stabilirea distribuției hidrogenului difuzibil în îmbinări sudate la diferiți timpi după răcirea sa.

2. S-a constatat că în linii generale caracterul proceselor de distribuire a hidrogenului în îmbinările sudate ale oțelurilor-carbon și slab aliate nu depinde de cantitatea de hidrogen introdusă prin procesul de sudare. Cantitatea de hidrogen influențează numai asupra intensității proceselor.

3. Se poate admite că, la sudarea într-o singură trecere cu regim dur și răcire forțată, distribuția inițială a hidrogenului în îmbinările sudate ale oțelurilor-carbon și slab aliate are aproximativ același aspect indiferent de metalul de bază și metalul de adaos folosit.

4. Redistribuirea hidrogenului în îmbinarea sudată după răcirea ei completă decurge în mod diferit în funcție de structura acelor zone ale îmbinării sudate în care are loc difuzia hidrogenului. Structura de călire în zona de influență termică joacă rol de „barieră" pentru difuzia hidrogenului spre straturile adînci ale metalului de bază.

Cordonul austenitic la temperatura ambiantă de obicei nu cedează hidrogen zonei de influență termică, cu excepția cazului cînd concentrația hidrogenului în cordon e foarte mare, ceea ce se întîmplă la sudarea cu electrozi înveliți umezi.

5. Concentrația hidrogenului în zona de influență termică în apropierea liniei de fuziune variază în timp în mod diferit: în cazul cordonului feritic la început crește și începe să scadă după ce atinge un maxim, pe cînd la cordoane austenitice scade continuu. Călirea zonei de influență termică determină, pe de o parte, ridicarea nivelului concentrației hidrogenului pe linia de fuziune și, pe de altă parte, întîrzie eliminarea sa din această zonă.

6. Rezultatele obținute completează schema elaborată de Hopkin, în sensul că asupra influenței hidrogenului în formarea fisurilor de tipul fulgilor rolul hotărîtor îl joacă nu procesele de repartiție ale hidrogenului din timpul sudării și răcirii cordonului, ci acelea care au loc prin difuzia hidrogenului timp de mai multe ore după răcirea completă a sudurii.

7. Rezultatele experimentale obținute au permis să se dea o explicație mecanismului de acțiune a hidrogenului asupra formării fisurilor în îmbinări sudate, în lumina teoriilor existente asupra fragilității datorite hidrogenului.

BIBLIOGRAFIE

1. G. I. MORLET, H. H. JOHNSON, A. R. TROIANO, *New concept of hydrogen embrittlement in steel.* Journal of the Iron and Steel Institute, **5**, *1*, 37—44 (1958).
2. A. E. FLANIGAN, T. MICLEU, *Relation of preheating to embrittlement and microcracking in mild steel welds*, The Welding Journal, **32**, *2*, 99—106 (1953).
3. H. SEKIGUCHI, T. KOBAYASHI, *Fissuration due au soudage dans la zone de transformation des aciers alliées trempants a l'air.* Soudage et Techniques Connexes, **11**, *11/12*, 397—403 (1957).
4. G. HOPKIN, *Suggested cause and general theory for cracking in alloy steels welding.* The Welding Journal, **23**, 11, 606—608 (1944).
5. D. C. SMITH, *Evolution of high — tensile weld metal with lov hydrogen electrodes.* The Welding Journal, **36**, *7*, 677—692 (1957).
6. C. B. VOLDRICH, *Cold cracking in the heat-affected zone.* The Welding Journal, **26**, *3*, 153—169 (1947).
7. N. CHRISTENSEN, K. GYERMUNDSEN, R. ROSE, *Hydrogen in mild steel deposits.* Britisch welding Journal, **5**, *6*, 272—281 (1958).
8. А. М. Макара, В. И. Лакомски, И. П. Жовницки, *Исследование распределения водорода в сварных соединениях среднелегированных сталей с аустенитными и ферритными швами.* Автоматическая сварка, *11* (68), 16—31 (1958).
9. M. DADIAN, *Etude métallographique du dégagement de l'hydrogène des soudures à l'arc avec electrodes enrobées.* Soudage et Techniques connexes, **16**, *3/4*, 131—148 (1962).
10. Е. С. Куделя, О. П. Рябушко, *Спектральное определение водорода в некоторых металлических сплавах и сварных швах.* Автоматическая сварка, *5* (62), 12—17 (1958).
11. J. P. HOBSON, *The difussion of hydrogen in steel at temperatures of — 78° to 200°C.* Journal of the Iron and Steel Institute, **189**, *4*, 315—321 (1958).
12. K. O. BARRACLOUGH, *The signifiance of hydrogen in steel manufacture.* Murrex Rewiev, **1**, *13* (1958).
13. Г. И. Баталин, *Водород в стали.* Труды Института Черной Металлургии, IV Изд. АН СССР, Киев, 1950.
14. C. SYKES, H. H. BURTON, C. C. GEGG, *Hydrogen in steel manufacture.* Journal of the Iron and Steel Institute, **150**, *2*, 155—207 (1947).
15. H. ZITTER, Einfluss von Probenahme, *Elektrodenart und Schweissbedingungen auf den Wasserstoffgehalt im Schweissgut.* Archiv für Eisenhüttenwesen, **31**, *6*, 359—364.
16. В. В. Фролов, *Термодиффузионные процессы в основном металле при сварке.* Сварочное производство, 9, 1—5 (1960).
17. С. С. Носырева, *Влияние структуры на диффузию водорода в стали*, Стал, *6*, 542—544 (1948).
18. J. H. ANDREW, H. LEE, A. K. MALLIK, A. G. QUARREL, *The removal of hydrogen from steel.* Journal of the Iron and Steel Institute, **155**, *1*, 67—113 (1946).
19. Р. А. Козлов, *Методика определения водородной хрупкости наплавленного металла*, Сварка. Сборник статей, Судпромгиз, *4*, 73—83 (1960).

INFLUENȚA VITEZEI DE ÎNCARCARE ASUPRA MĂSURĂRII DURITĂȚII ROCKWELL

DE

M. RAȚIU și R. PREXL

Reproducerea unităților din scările uzuale de duritate statică — Brinell, Vickers și Rockwell — se menține încă în centrul preocupărilor institutelor de cercetări tehnice-științifice din întreaga lume, urmărindu-se ridicarea preciziei metodelor printr-o continuă investigație a diferiților parametri ai încercării. Această acțiune de depistare a surselor de erori în desfășurarea încercărilor de duritate a reușit treptat să le elimine sau să le diminueze influența prin fixarea unor condiții adecvate pentru execuția operației, aparatura folosită și piesa examinată, condiții în prezent stipulate în standardele și normele încercărilor de duritate.

Prin această perfecționare a metodelor și reglementarea lor univocă s-a asigurat în prezent comparabilitatea rezultatelor stabilite de diverse laboratoare, comparabilitate care apărea de-a dreptul irealizabilă înainte cu trei decenii. Astfel la primele comparații, organizate în anii 1933 — 1935, s-au înregistrat diferențe de 5 —8% între duritățile determinate de diferite laboratoare pe aceleași piese cu omogenitate ridicată, pentru ca la ultimele comparații internaționale din 1955 —1957 să se restrîngă împrăștierile sub 2% din valoarea durității [1]. Performanțele realizate în acest domeniu rămîn totuși încă nesatisfăcătoare pentru exigențele crescînde ale activității industriale; se reclamă măsurări de duritate care să permită evidențierea neomogenității prin diferențierea rezultatelor, ceea ce nu se poate realiza atîta timp cît erorile metodei nu se restrîng sensibil sub limita variației durității la materialele tehnice considerate macroscopic cvasiizotrope.

Această ridicare a preciziei se urmărește în prezent prin studierea influenței a doi factori, care au scăpat într-o oarecare măsură investigațiilor: acțiunea dinamică a aplicării sarcinii și rugozitatea suprafeței penetratorului. Pentru acești doi factori, reglementarea actuală a metodelor de încercare a durității nu prevede condiții univoc definite și riguros

St. cerc. metalurg., tom. 9, nr. 4, p. 275 – 288, București, 1964.

controlabile, fiind lăsate oarecum la latitudinea operatorului. Dacă această neglijare era admisibilă la interpretarea rezultatelor încercărilor de duritate în limite largi de dispersie (3 —5%), de îndată ce se cere o măsurare cu precizie mai înaltă influența factorilor amintiți devine operantă.

Limitarea acțiunii dinamice la aplicarea sarcinii a constituit o veche propunere a Secției de forțe din Timișoara a Institutului de metrologie, preconizîndu-se încă din 1958 ca prin organizațiile internaționale de standardizare și metrologie să se fixeze o anumită valoare vitezei de aplicare. Fixarea acestei viteze normale se considera absolut necesară la operațiile de etalonare și, în consecință, construcțiile aparatelor de reproducere a scărilor de duritate statică realizate în țară au fost prevăzute, spre deosebire de alte tipuri de aparate din străinătate, cu dispozitiv de încărcare care să se preteze unei programări riguroase. Cu aceste aparate-etalon s-a trecut ulterior la măsurări sistematice pe plăcuțe de duritate la diferite viteze de aplicare pentru a se evidenția influența acțiunii dinamice. Din examinările efectuate se prezintă rezultatele obținute la încercările de duritate după metoda Rockwell cu penetrator de diamant, căreia i s-a dat prioritate în abordarea cercetărilor ținîndu-se seama de extinderea ei deosebită în industrie și de lipsa oricărei reglementări univoce a desfășurării încercării. La metoda Rockwell, nici măcar durata de aplicare a sarcinii nu este fixată, spre deosebire de metodele Brinell și Vickers, ci este lăsată la aprecierea operatorului în funcție de așa-zisa oprire a pătrunderii în material.

CONDIȚII DE REGLEMENTARE A OPERAȚIILOR DE ÎNCĂRCARE

Dependența rezultatelor încercărilor de duritate de desfășurarea în timp a încercării este binecunoscută și unanim acceptată, reflectîndu-se chiar în diferențierea încercărilor în statice și dinamice. S-a admis în general că deformarea, urma, reprezintă efectul acțiunii statice a forței numai dacă viteza de aplicare se menține sub 10 mm/s, iar la viteze mai mari trebuie să se ia în considerare energia cinetică a sarcinii. Spre a se elimina orice influență dinamică, între condițiile încercării se prescrie calitativ aplicarea lentă și continuă a sarcinii pentru oricare din metodele statice, fără însă de a se preciza univoc o anumită condiție cinematică.

De fapt, realizarea încărcării statice este asigurată numai de aparatele cu sisteme hidraulice sau cu resoarte la care forța acționează progresiv de la zero la valoarea prescrisă. În schimb, la toate celelalte aparate cu dispozitive cu greutăți, așezate direct pe penetrator sau prin intermediul pîrghiilor de amplificare, apare o percuție elastoplastică, sarcina fiind aplicată brusc și integral pe penetrator, oricare ar fi măsurile constructive luate pentru întîrzierea coborîrii sarcinii la atingerea penetratorului. Influența percuției nu a fost sesizată de încercările curente, fiind acoperită de imperfecțiunile aparaturii și eterogenitatea materialelor examinate.

Intervenția percuției apare inerentă și deosebit de eficientă la aparatele-etalon, la reproducerea unităților de duritate pe plăcuțele-

etalon, prin intermediul cărora se realizează controlul și uniformitatea măsurărilor la aparatele uzuale; la toate aceste aparate-etalon [2], [3], [4], [5], [6] se recurge la o suspendare directă de greutăți de un penetrator condus liber în batiu. Percuția apare atît la așezarea penetratorului pe piesa de examinat, cît și la aplicarea ulterioară a greutăților pe penetrator. Experiențele au arătat că, în funcție de mărimea acestor percuții, penetratorul străbate mai mult sau mai puțin din strate superficiale pînă cînd sarcina se eliberează de mecanismul de antrenare al aparatului-etalon. Iar abia după suspendarea liberă a greutăților de penetrator se ajunge la o deformare numai sub acțiunea statică a forței, independentă de viteza ei de aplicare. Astfel, urma efectuată în ansamblul încercării, implicit duritatea stabilită, depinde prin viteza de penetrare manifestată direct de mărimea percuției; cu cît este mai scăzută viteza de penetrare, cu atît și duritatea determinată este aparent mai ridicată, urma fiind mai redusă.

Analiza cinematică a desfășurării încercărilor după metoda Rockwell relevă o situație mai complexă decît la celelalte metode statice, care necesită fixarea mai multor parametri pentru o definire univocă în cazul operațiilor de etalonare cu aparate cu încărcări directe cu greutăți. Pentru prima fază a încercării apare ciocnirea penetratorului încărcat cu 10 kgf, determinată prin viteza de așezare a penetratorului și durata ei de menținere pînă la măsurarea adîncimii de pătrundere de referință. Apoi intervine percuția suprasarcinii pe penetrator, cu o anumită viteză și o durată de aplicare, înainte de descărcare.

Cercetările parametrilor cinematici întreprinse pînă în prezent [7], [8], [9] au vizat în principal dependența rezultatelor încercărilor de durata propriu-zisă a aplicării sarcinii totale, neglijîndu-se influența percuțiilor. Comparațiile internaționale efectuate au permis să se treacă la fixarea unei durate normale de aplicare de 30 s, care a și fost preluată în recomandările internaționale de unificare a metodicii de etalonare.

În cadrul acestor lucrări se înregistrează și primele tentative de a defini condițiile de aplicare a sarcinii. Astfel, la încercările comparative executate între laboratoarele Institutului „Mendeleev" din Leningrad și Institutul central al oficiului german de metrologie din Republica Democrată Germană, se sesizează ca parametru al încercării durata creșterii sarcinii, fără însă a se releva vreo influență a acesteia [9]. De altfel, demarcarea acestui interval de timp este discutabilă și dificil de determinat, întrucît aplicarea pe penetrator se execută teoretic instantaneu; doar deformarea elastică a sistemului penetrator-piesă provoacă o anumită amortizare. Analiza acestor condiții de amortizare a încărcării a constituit obiectul unor cercetări comparative întreprinse de Laboratorul național de fizică din Anglia (Teddington) și Oficiul de stat pentru încercări de materiale din R.F. Germană (Dortmund) [10], [11]. La aceste comparații se confruntau, de fapt, rezultatele obținute la aparatele-etalon germane, cu resoarte de amortizare, cu determinările efectuate la aparatele-etalon engleze, fără sisteme de amortizare, în schimb prevăzute cu un dispozitiv de reglare riguroasă și constantă a vitezei de coborîre a penetratorului. Parametrii cinematici ai încărcării se prezintă definiți în condiții esențial diferite la cele două laboratoare. Metodica engleză pre-

conizează limitarea vitezei cu care se începe deformarea, viteza finală la valori $\geqslant$ 0,003 mm/s, care se urmăresc în cursul încercărilor și se reglează în mod corespunzător desfășurarea încărcării la aparatul-etalon. În schimb, aparatele germane se reglează pentru o anumită viteză de deplasare a penetratorului, respectiv a sarcinii, după direcția de penetrare de 1 mm/s, viteza inițială, care se menține constantă numai pînă în momentul contactului cu piesa, pentru ca apoi să fie redusă la valori nedeterminate prin acțiunea resoartelor de amortizare. Cu toate că între parametrii fixați pentru limitarea acțiunii dinamice nu este o identitate, totuși comparațiile efectuate au înregistrat o deplină concordanță.

Deocamdată toate aceste tentative de limitare a acțiunii dinamice se găsesc în discuția laboratoarelor de specialitate, fără de a se fi ajuns la o unificare pe plan internațional. Reglementarea unei viteze inițiale de aplicare a vitezei de coborîre a penetratorului, respectiv a sarcinii, constituie soluția cea mai adecvată controlului și adaptării aparatelor-etalon, putînd fi riguros măsurată și respectată în cursul încercării. În schimb, fixarea unei viteze finale de aplicare a sarcinii, a vitezei cu care se începe deformarea plăcuței, cu toate că reprezintă o mărime fizică specifică încercării, totuși pentru operații apare deosebit de dificil de controlat, avînd în vedere valoarea ei redusă de 0,003 mm/s.

O soluție unică, controlabilă și eficientă, propusă de Institutul de metrologie încă din 1958, constă în reglementarea vitezei de coborîre a penetratorului, respectiv a sarcinii, astfel ca efectul percuției să fie evitat chiar și fără amortizoare. Implicit prin stabilirea acestei viteze inițiale va rezulta și o constanță a vitezei finale pentru plăcuța de aceeași duritate. Încadrarea sistemelor de amortizare practicate la aparatele germane constituie o permanentă sursă de variații a parametrilor cinematici și totodată regimul de aplicare a sarcinii rămîne echivoc atît timp cît nu se precizează atenuarea realizată. De altfel, intercalarea de resoarte între penetrator și greutăți mai provoacă și pendulări nedorite ale greutăților în cursul operațiilor de etalonare.

ÎNCERCĂRI EXECUTATE

În vederea determinării influenței vitezei de aplicare a sarcinii pe penetrator la încercările de duritate Rockwell C., s-au executat măsurări sistematice la trei viteze, sub limita solicitărilor dinamice, de 5 mm/s; 1 mm/s și 0,2 mm/s, cu aparatul-etalon construit în țară (fig. 1), care se pretează la o programare riguroasă a regimului de încărcare.

Aparatul-etalon este o construcție clasică cu greutăți suspendate direct de penetrator, condus între rulmenți dispuși în traversa superioară a batiului și cu masa fixată de cadru. Portpenetratorul (fig. 2), care constituie și sarcina inițială de 10 kgf, este prevăzut la capătul superior cu doi pivoți sferici: unul fix, iar celălalt înșurubat. Așezarea portpenetratorului pe piesă și aplicarea greutăților pe portpenetrator se realizează cu un jug cu trei traverse; traversa superioară cuprinde un pivot sferic dublu și este plasată între pivoții portpenetratorului, traversa mediană se rea-

zemă pe un piston de acționare, iar pe traversa inferioară sînt plasate greutățile corespunzătoare sarcinii finale prescrise de metoda de încercare. Legătura între jug și portpenetrator este directă, fără nici un fel de amortizoare. Încărcarea se execută cu ajutorul unui dispozitiv hidraulic în

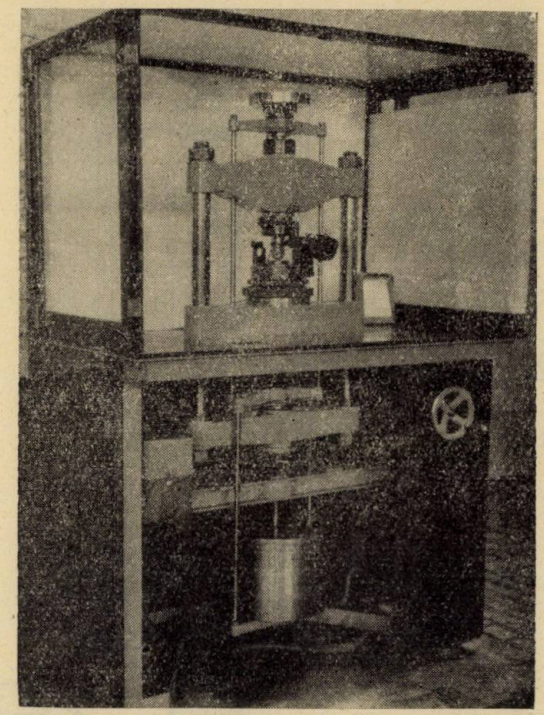


Fig. 1. — Aparatul — etalon de măsurarea durității Rockwell, construcția Institutului de metrologie.

circuit închis, compus dintr-un cilindru de acționare și un cilindru de comandă. Deplasarea pistonului de acționare împreună cu jugul este sincronizată prin fluxul din circuitul hidraulic cu deplasarea pistonului de comandă, care urmărește profilul unei came antrenată de un motor electric.

În prima fază, prin coborîrea jugului se depune penetratorul pe piesa de examinat; penetratorul se sprijină în prealabil cu pivotul superior pe traversa jugului, iar apoi se agață jugul cu greutățile respective de pivotul inferior al portpenetratorului, desprinzîndu-se de pistonul de acționare. După epuizarea duratei de aplicare programată, cama, în rotirea ei, provoacă ridicarea pistonului de comandă, iar concomitent se înalță și pistonul de acționare, desprinzînd succesiv jugul și portpenetratorul de pe piesa de examinat. Pentru reglarea poziției inițiale a portpenetratorului în funcție de grosimea plăcuței, se mai intercalează în circuitul hidraulic o pompă manuală cu șurub. Aceasta permite modificarea conți-

nutului de ulei din cilindrul de acționare și implicit produce deplasarea pistonului cu penetratorul, sprijinit pe traversa superioară a jugului, în poziția dorită. Adîncimea de pătrundere se măsoară cu un microscop cu spirală vizînd un reper de pe portpenetrator.

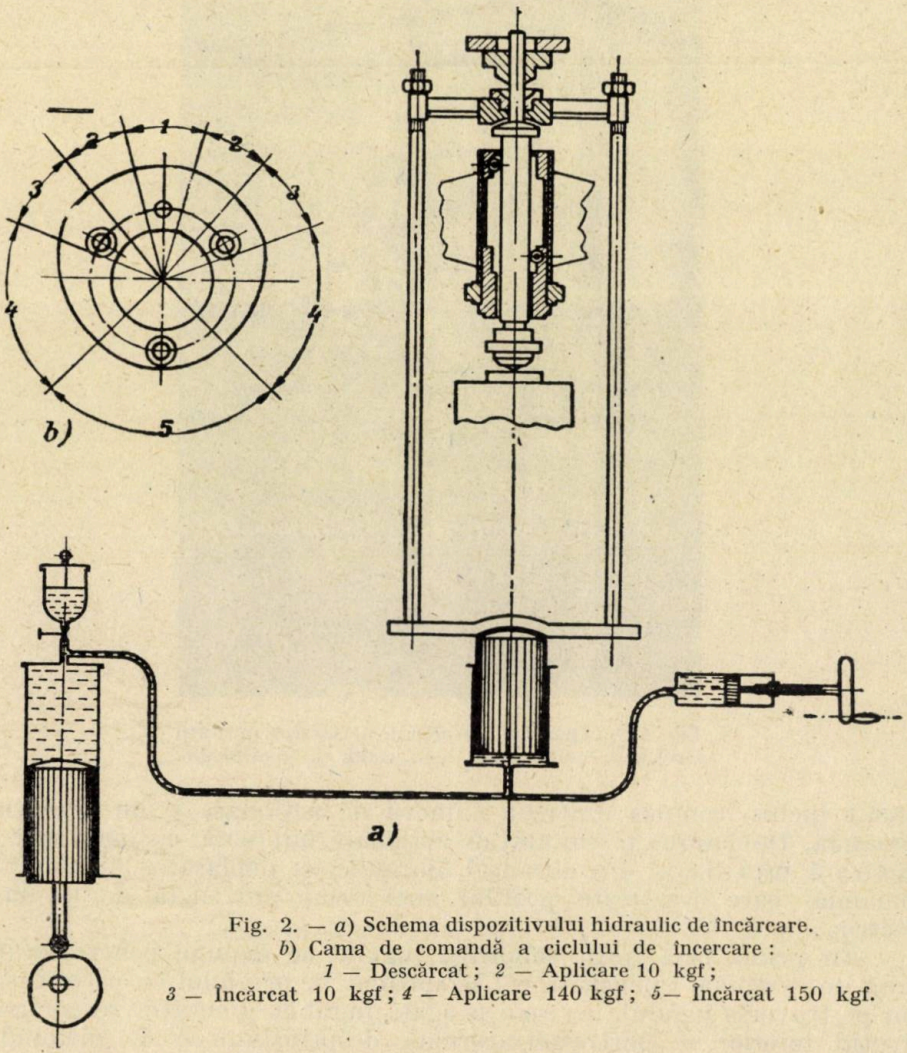


Fig. 2. — *a*) Schema dispozitivului hidraulic de încărcare.
b) Cama de comandă a ciclului de încercare :
1 — Descărcat ; *2* — Aplicare 10 kgf ;
3 — Încărcat 10 kgf ; *4* — Aplicare 140 kgf ; *5* — Încărcat 150 kgf.

Din prezentarea construcției aparatului-etalon rezultă că ea se pretează unei reglări riguroase a întregului ciclu de încercare, atît în ceea ce privește viteza de deplasare a sarcinilor, cît și duratele respective. Prin alegerea corespunzătoare a profilului camei se demarchează univoc diferitele faze ale încercării cu vitezele de deplasare respective. Ținînd seama

că turația camei este de 1 rot/min, respectiv o rotire de 6 grade/s, se determină pentru fiecare viteză aleasă profilul corespunzător, cuprinzînd: o porțiune de rază maximă pentru descărcarea completă, un arc descendent cu pantă adecvată vitezei de deplasare a portpenetratorului — sarcina inițială de 10 kgf —, o porțiune de rază constantă pentru menținerea acestei sarcini aplicate pe durata măsurării adîncimii de referință, un nou arc descendent pentru deplasarea sarcinii finale și o porțiune de rază constantă minimă, aferentă duratei de menținere a sarcinii. Profilul se reproduce simetric pentru cursa de descărcare. Rotirea camei a fost întreruptă automat la sfîrșitul fiecărei încercări. Totodată s-au mai intercalat opriri automate la desprinderea penetratorului de jug, pentru a se putea regla poziția zero a microscopului, și apoi la descărcarea jugului de pe penetrator, pentru măsurarea adîncimii remanente.

Profilele camelor utilizate se pretează următoarelor condiții de încercare:

— viteza de deplasare a sarcinii la încărcare și descărcare (identică pentru sarcina inițială și sarcina finală): 0,2 mm/s; 1 mm/s și 5 mm/s;

— durata de menținere a sarcinii finale: 30 s pentru toate vitezele.

Realizarea acestor parametri a fost confirmată de măsurări directe ale deplasării jugului, iar menținerea lor constantă în timp este asigurată chiar prin principiul de funcționare al sistemului cu circuit hidraulic închis, riguros reproductibil, independent de fluctuațiile viscozității uleiului sau a frecării pieselor componente.

Cu acest aparat, în condițiile menționate, s-au executat seriile uzuale de cinci urme pe două truse de plăcuțe-etalon de duritate pentru fiecare din cele trei viteze de deplasare a sarcinii. Urmele au fost distribuite pe întreaga suprafață a plăcuței conform uzanțelor operațiilor de etalonare. Prima trusă, din cinci plăcuțe de formă triunghiulară, este o trusă originală etalonată în 1961 la Oficiul de încercări de materiale Dortmund, la un aparat cu încărcare directă tip Meyer cu resoarte de amortizare pentru aplicarea sarcinii. Viteza de aplicare a sarcinii nu a fost reglementată la data etalonării. Abia în 1962 s-a fixat la acest oficiu o viteză inițială normală de 1 mm/s, care, de altfel, era oarecum respectată în metodica uzuală fără însă de a fi fost controlată, după cum a rezultat la măsurările ulterioare [11]. A doua trusă de plăcuțe, de fabricație Werkö, a fost etalonată la Oficiul german pentru metrologie din Berlin și a fost constituită ad-hoc din cinci plăcuțe inelare, etalonate în diverși ani între 1958 și 1961, urmărindu-se o explorare cît mai largă a domeniului de măsurare. Nu s-a respectat nici o reglementare a vitezei de încărcare la etalonare.

În figurile 3 și 4 sînt reprezentate distribuțiile rezultatelor obținute la determinările efectuate pe cele două truse. Totodată, în figura 5 se indică abaterile medii patratice corectate pentru fiecare serie, calculate cu relația:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (H - H_{med})^2}{n - 1}},$$

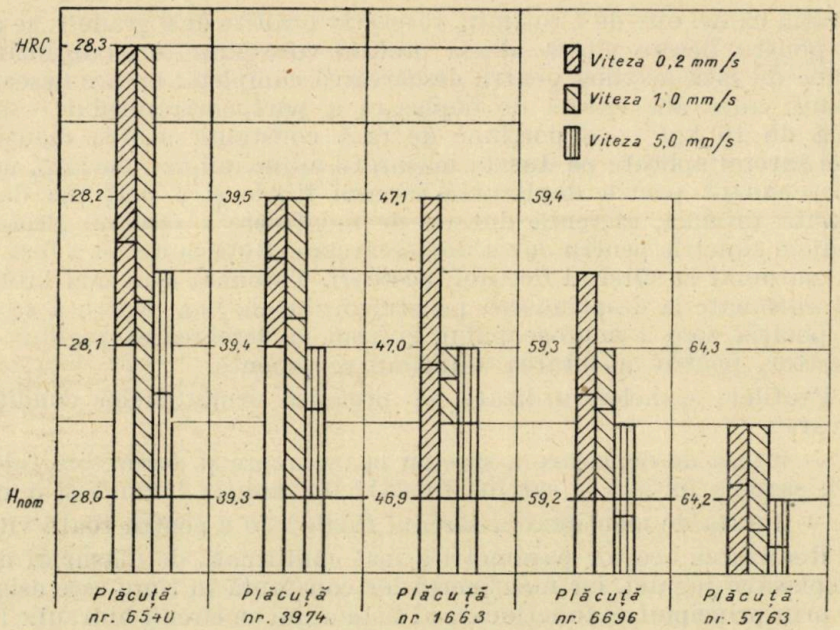


Fig. 3. —Rezultatele încercărilor pentru plăcuţe IHT, serii de 5 urme.

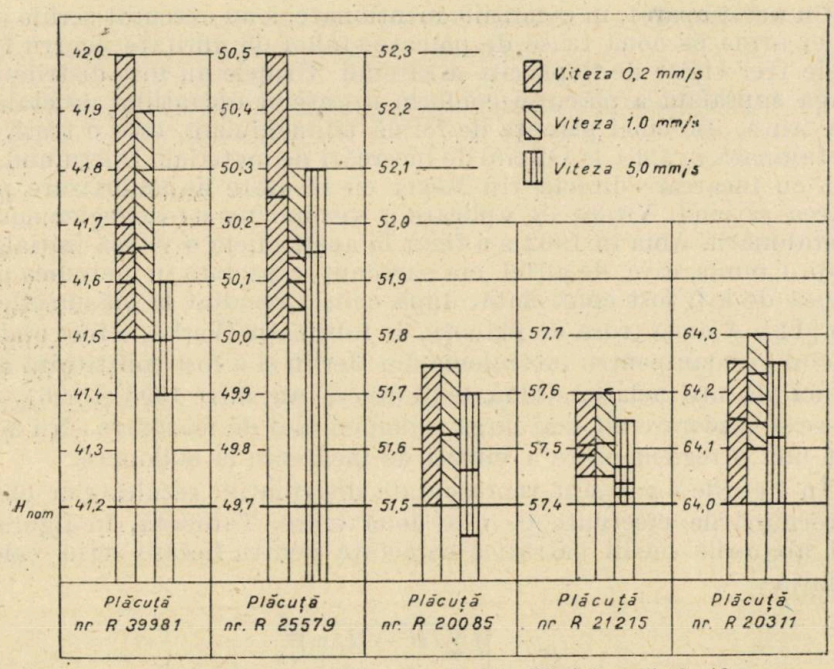


Fig. 4. — Rezultatele încercărilor pe plăcuţe Werkö, serii de 10 urme.

în care:

H este duritatea în unități HRC;

n — numărul ($n = 5$) termenilor seriei.

Pentru o analiză statistică mai temeinică s-a trecut la trusa de plăcuțe Werkö, la repetarea seriei de cinci urme. Rezultatele obținute sînt

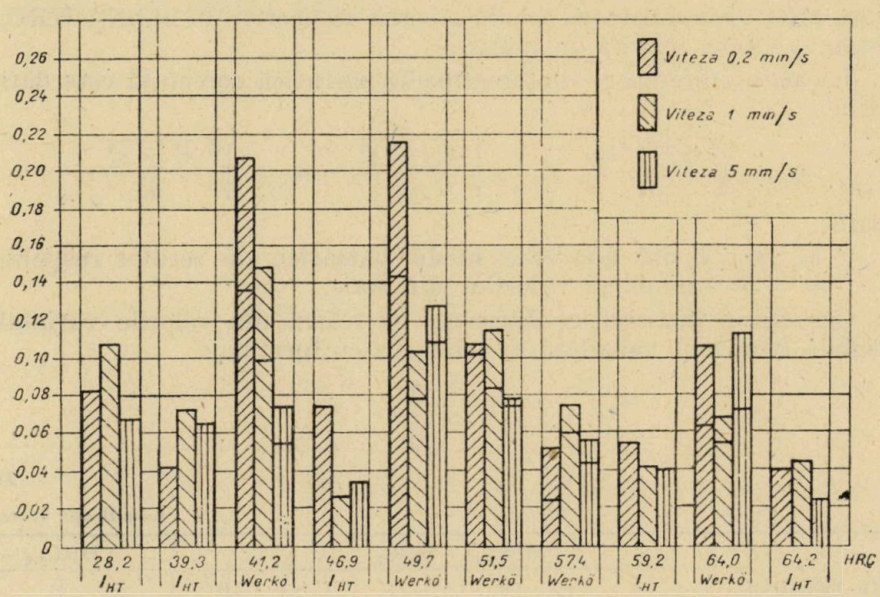


Fig. 5. — Abaterile medii pătratice stabilite la seriile de încercări.

indicate tot în figura 4. Parametrii statistici au fost evaluați pentru seria dublă de zece urme.

ANALIZA REZULTATELOR

O examinare sumară a rezultatelor obținute nu relevă nicio diferență sensibilă între determinările executate la cele trei viteze: 0,2 mm/s, 1 mm/s și 5 mm/s. Împrăștierile din cadrul seriilor sînt relativ aceleași, iar diferențele dintre durități medii apar ca nesemnificative față de valoarea acestor împrăștieri. La plăcuțele IHT, abaterea medie pătratică și diferențele dintre durități medii se situează între 0,01 și 0,1 HRC, fără nici o regularitate. La plăcuțele Werkö se înregistrează o creștere a acestor limite pînă la 0,2 HRC, fără însă de a se manifesta vreo anumită orientare.

Ținînd seama de această grupare strînsă a rezultatelor, s-a trecut la o analiză statistică a diferențelor pentru a evidenția o eventuală dependență sistematică față de viteza de deplasare a sarcinii chiar în limitele cercetate.

S-au analizat distribuțiile diferențelor:

$$\Delta 1 = HRC_{0,2} - HRC_1,$$
$$\Delta 2 = HRC_{0,2} - HRC_5,$$
$$\Delta 3 = HRC_1 - HRC_5,$$

în care HRC este duritatea medie a seriei respective în unități HRC, iar indicele — viteza inițială în mm/s.

La aceste diferențe, abaterea medie pătratică corectată este dată de relațiile:

$$s_{d_1} = \sqrt{\frac{s_{0,2}^2 + s_1^2}{n}} \quad s_{d_2} = \sqrt{\frac{s_{0,2}^2 + s_5^2}{n}} \quad s_{d_3} = \sqrt{\frac{s_1^2 + s_5^3}{n}},$$

în care:

s_{d_1} ; s_{d_2} ; s_{d_3} sînt abaterile medii pătratice ale seriilor respective;
$n = 5$ — numărul valorilor din serie.

Caracterul distribuției diferenței se relevă din valorile variabilei t (variabila Student), calculată în acest caz cu formula:

$$t = \frac{\Delta}{s_d}.$$

Tabela

Semnificația diferențelor

Marca plăcuței	$HRC_{0,2} - HRC_1$					$HRC_{0,2} -$	
		1	s_d	t	P %	2	s_d
6540 IHT	28,0	0,04	0,061	0,65	10	0,10	0,048
3974 IHT	39,3	0,04	0,039	1,03	10	0,10	0,035
1663 IHT	46,9	0,01	0,035	0,28	10	0,04	0,037
6696 IHT	59,2	0,01	0,032	0,31	10	0,08	0,032
5763 IHT	64,2	0,03	0,027	1,09	10	0,04	0,022
R 39981	41,2	−0,07	0,091	−0,78	10	0,12	0,063
Werkö		−0,01	0,066	−0,15	10	0,15	0,059
R 25579	49,7	0,13	0,073	1,80	10	0,07	0,081
Werkö		0,11	0,063	1,75	10	0,09	0,065
R 20085	51,5	−0,01	0,069	−0,14	10	0,04	0,057
Werkö		0,01	0,043	0,23	10	0,07	0,040
R 21215	57,4	−0,03	0,030	−1,00	10	0,05	0,023
Werkö		−0,02	0,025	−0,80	10	0,04	0,022
R 20311	64,0	0,01	0,042	0,24	10	0,04	0,045
Werkö		−0,03	0,035	−0,86	10	0,04	0,039

În tabela 1 sînt redați parametrii statistici ai distribuției pentru diferențele dintre durităților medii la toate plăcuțele examinate, iar în figura 6 se reprezintă variația variabilei t în funcție de duritatea nominală, respectiv duritatea medie a plăcuței.

În tabela 1 mai sînt indicate, după manualele de specialitate [13], și nivelele de încredere aferente valorilor calculate pentru variabila t. Nivelele de încredere corespund distribuției Student — Fisher pentru $n_d = 8$ grade de libertate, ținînd seama că distribuția diferenței se referă la două serii cu cîte cinci valori ($n_1 = n_2 = 5$), iar $n_d = n_1 + n_2 - 2$.

Din această analiză statistică reiese că diferențele dintre durități nu au în general nici o semnificație, nivelul de încredere atins fiind situat sub 95%. În cîteva cazuri, nivelul de încredere se plasează între 95 și 99%, domeniul în care semnificația rezultatelor apare problematică, putînd fi certe sau incerte. Valori certe pentru diferențierea rezultatelor nu se relevă, întrucît în nici un caz nu se ajunge la nivele de încredere $\geqslant 99\%$.

Aplicarea acestor criterii de interpretare statistică-matematică la măsurările de la etalonarea plăcuțelor de duritate a fost confirmată mai recent de lucrările ample executate la Institutul național de metrologie din Japonia [14].

1

dintre rezultatele încercărilor

HRC_5		$HRC_1 - HRC_5$				Observații
t	P %	3	s_d	t	P %	
2,09	8	0,06	0,057	1,04	10	serie de 5 urme
2,84	2	0,06	0,045	1,34	10	serie de 5 urme
1,09	10	0,03	0,020	1,50	10	serie de 5 urme
2,50	4	0,07	0,026	2,65	4	serie de 5 urme
1,80	10	0,01	0,023	0,42	10	serie de 5 urme
1,90	10	0,19	0,068	2,80	3	serie de 5 urme
2,52	2	0,16	0,043	3,72	1	serie de 10 urme
0,87	10	−0,06	0,060	−1,00	10	serie de 5 urme
1,37	10	−0,02	0,046	−0,44	10	serie de 10 urme
0,70	10	0,05	0,061	0,82	10	serie de 5 urme
1,75	10	0,06	0,038	1,58	10	serie de 10 urme
2,14	6	0,08	0,034	2,40	5	serie de 5 urme
1,82	10	0,06	0,027	2,22	4	serie de 10 urme
0,90	10	0,03	0,046	0,65	10	serie de 5 urme
1,02	10	0,07	0,037	1,89	5	serie de 10 urme

În vederea elucidării situației diferențelor s-a trecut la dublarea seriei de măsurări pe plăcuțele din trusa Werkö, analizîndu-se rezultatele în baza acelorași criterii de statistică-matematică. Se remarcă faptul că variabila t preia valori mai ridicate prin majorarea numărului de încercări,

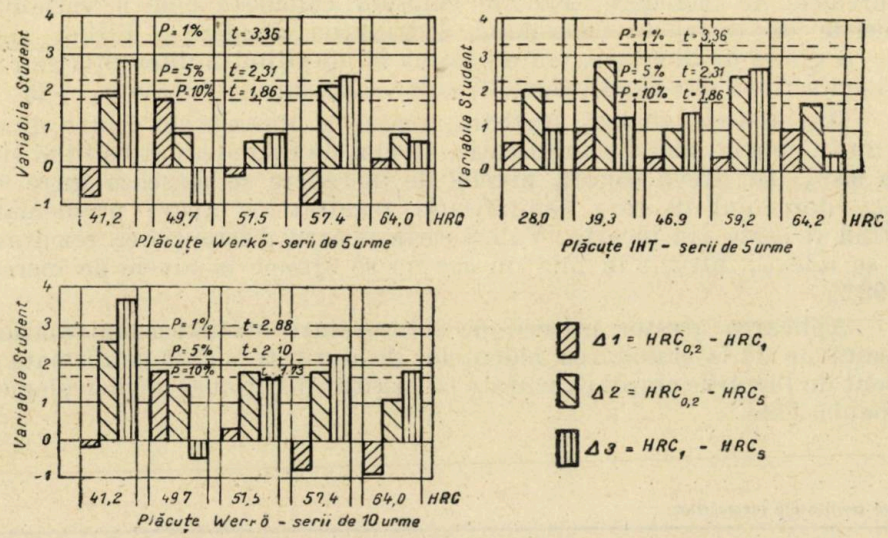


Fig. 6. — Variația variabilei de distribuție pentru diferențele dintre durităților stabilite la diferite viteze.

totuși nivelul de încredere nu ajunge la 99% decît la o singură serie de 10 urme (plăcuța R. 39 981/41, 2 HRC la diferența $\Delta 3 = HRC_1 - HRC_5$), pentru ca în alte patru cazuri să se mai înregistreze valori ale variabilei t corespunzătoare nivelelor de încredere, cuprinse între 95 și 99%, pentru două serii de zece valori, respectiv pentru $n_d = 18$.

Examinînd în ansamblu variația nivelului de încredere stabilit pentru cele trei diferențe dintre durităților medii, se poate releva totuși o anumită semnificație chiar în cadrul cîmpului de împrăștiere a măsurătorilor. Astfel, diferența $\Delta 1 = HRC_{0,2} - HRC_1$ la toate măsurările executate apare ca indiscutabil incertă, cu nivele de încredere sub 90%. În schimb, la diferențele $\Delta 2 = HRC_{0,2} - HRC_5$ și $\Delta 3 = HRC_1 - HRC_5$ se ating și nivele de încredere cu semnificația problematică între 95 și 99%, care ar putea identifica o influență operantă a vitezei de aplicare a sarcinii. Aceste diferențe cu semnificație problematică se înregistrează în primul rînd la plăcuțele IHT, cu omogenitate mai ridicată, și apoi se evidențiază chiar și la plăcuțele Werkö după dublarea seriei de măsurări. Între diferențele $\Delta 2$ și $\Delta 3$ se remarcă o apropiere sensibilă, ceea ce concordă cu lipsa de semnificație a primei diferențe $\Delta 1$.

CONCLUZII

Încercările comparative de duritate efectuate pe plăcuțe-etalon de diferite proveniențe permit să se aprecieze ca operantă influența acțiunii dinamice de aplicare a sarcinii pentru rezultatele încercărilor, chiar și la viteze între 0,2 mm/s și 5 mm/s. Urmărirea acestei acțiuni dinamice s-a putut realiza numai printr-o programare completă a ciclului de încercare la un aparat-etalon cu încărcare directă și automată, construit la Secția de forțe Timișoara a Institutului de metrologie. Spre deosebire de alte aparate-etalon, dispozitivul de încărcare utilizat, cu un circuit hidraulic închis, a permis o reglare riguroasă a vitezei de încărcare și reproducerea ei independent de fluctuațiile viscozității uleiului și ale frecării pieselor componente.

Din analiza statistică-matematică a rezultatelor s-a evidențiat faptul că influența acțiunii dinamice apare numai la viteze mai mari de 1 mm/s, iar pentru viteza de aplicare a sarcinii sub 1 mm/s nu se mai înregistrează o diferență semnificativă între măsurări. Această situație se menține chiar dacă numărul urmelor de duritate se majorează, dacă se iau 10 urme în loc de 5 urme, cît sînt uzuale la operațiile de etalonare.

Aceste constatări experimentale se consideră că pot constitui o bază univocă de reglementare a operațiilor de etalonare pentru plăcuțele de duritate Rockwell, impunîndu-se drept singura condiție limitarea vitezei de aplicarea sarcinii la 1 mm/s. Această condiție unică, spre deosebire de ambiguitatea existentă în proiectul recomandărilor ISO, se referă la toate aparatele-etalon Rockwell, independent de construcția lor, excluzîndu-se orice sistem de amortizare între penetrator și greutăți. Această viteză poate fi urmărită ușor și reprodusă constant în cursul încercărilor. Totodată, și viteza de penetrare — viteza finală în accepția recomandărilor ISO — ajunge să fie fixată univoc, fără însă a mai constitui o mărime de controlat a cărei măsurare, prin valoarea ei redusă de 0,003 mm/s, apare inerent discutabilă.

BIBLIOGRAFIE

1. K. MEYER, *Die Notwendigkeit und die Voraussetzungen für das Erzielen international verbleichbarer Härtemesswerte nach Rochwell C Transactions.* Svenska Teknologföreningen Stockholm, 1952.
2. I. SLAVINA, *Über Normalgeräte für die Härtemessung nach Rockwell und nach Vickers die in dem Mendelejew — Institut für Metrologie Leningrad entwickelt wurden.* V.D.I. Berichte V.D.I. Düsseldorf *41* (1961).
3. K. HORMUTH, *Der Stand der Härtemesstechnick und die Entwicklung des Rockwellnormalgerätes des D.A.M.G. zur genauen Messung der Rockwellhärte.* Feingerätetechnik, *5*, 334—352 (1954).
4. R. S. MARINER, F. C. P. MASSON, *A new Standard Hardness Testing.* Machine — Machinery, *52*, 1225—1230 (1957).
5. TAKEO YOSHIZAWA, *Survey of Investigations on the Hardness Test in Japan* (traducere în limba germană). V.D.I. Berichte *41* V.D.I. Düsseldorf (1961).
6. M. RAȚIU, *Construcția aparatului etalon pentru scara de duritate Rockwell.* Metrologia aplicată, *10*, 8 (1956).

7. K. MEYER, *Das Erreichen der Vergleichbarkeit der Härtemesswerte, ein Problem der Werkstoffprüftechnik von internationaler Bedeutung.* V.D.I. Berichte, *11* — Härtmessung im Betrieb — V.D.I. Verlag Düsseldorf (1957).
8. SADAO YAMASHIRO, YUKIO UMEMURA, *The Errors introduced into Rockwell Hardness Testing by the Errors of Test Load and Indenter Form* (traducere în limba germană) V.D.I. Berichte *41* V.D.I. Düsseldorf (1961).
9. K. HORMUTH, *Der Einfluss der Belastungszeit bei Rockwell — Härtemessung hoher Genauigkeit.* V.D.I. Berichte 41 (1961) 105...108 V.D.I. Düsseldorf (1961).
10. E. S. MARINER, F.C.P. MASSON, *Research and Development — Consistens results in Hardness Testing.* Engineering (1958) nr. *4801*, 339—341 (1958).
11. K. MEYER, *Über den gegenwärtigen internationalen Stand der technischen Härteprüfung*: Schweitzer Archiv, *1*, 7—38 (1962).
12. M. RAȚIU, *Realizarea aparatelor etalon pentru măsurarea statică a durității (Rockwell și Vickers) — Realizări și comunicări.* Institutul de metrologie, București, 35—45 (1962).
13. V. I. DUNIN, BARKOWSKI, I. V. SMIRNOV, *Teoria veroiatnostii i matematiceskaia statistika vi tehnike*, Gosudarstvennos izdatelstvotehniko, Teoreticeskoi literaturi, Moskva, 1955.
14. KENTARO YAMAMOTO, HIROSHI YANO, NOBNAKI YAZIMA, *Über die Normung der Rockwellhärte vom Standpunkt der Statistik aus betrachtet.* V.D.I. Berichte, *41*, V.D.I. Düsseldorf (1961).

VERIFICAREA ECUAȚIEI MECANICE DE STARE ȘI DETERMINAREA CURBELOR DE FLUAJ ECHIVALENTE PENTRU TEMPERATURA $T = 400°C$ LA UN OȚEL MOALE

DE

I. HAJDU

INTRODUCERE

Într-o lucrare anterioară [1] a autorului, s-au stabilit relații de calcul (formulele (6) și (7)) pentru determinarea vitezei de fluaj din cursul încercărilor la tracțiune, efectuate după metode distincte:

a) cu viteză de deformație constantă și

b) cu viteză de încărcare constantă.

Pe baza relației (7) și a unor diagrame $\sigma - \varepsilon$ obținute la încercarea de tracțiune a unui oțel OLK 1, efectuată la temperatura $T = 400°C$ cu viteze de încărcare constante de valori diferite (redate în figura 7), s-a construit diagrama de variație a limitei de curgere tehnică $\sigma_{0,2}$ și diagramele unor eforturi unitare limită în funcție de viteza de fluaj V_f ((fig. 9 din [1]).

Astfel de diagrame, așa cum se arată și în lucrarea de față, sînt potrivite pentru compararea rezultatelor obținute din încercări la tracțiune, efectuate cu diferite viteze de încărcare constante, cu rezultatele determinate prin alte metode de încercare, cu condiția ca pentru metalul considerat, la temperatura de încercare respectivă, să fie valabilă ipoteza ecuației mecanice de stare.

În cazul valabilității perfecte a ipotezei mecanice de stare — după care, în principiu, procesul de deformație al unui metal se desfășoară după o relație unică între următorii parametrii: efortul unitar, deformația, viteza de deformație, temperatura și timpul —, valoarea limitei de curgere tehnică la o temperatură dată, corespunzătoare unei anumite viteze de deformație în momentul alungirii specifice plastice de 0,2%, este independentă de metoda de încercare după care a fost determinată.

St. cercet. metalurg. tom. 9. nr. 2 p. 289–307 București 1964

În aceeași lucrare s-a considerat că în domeniul deformațiilor plastice este mai indicat ca compararea rezultatelor obținute după metode de încercare diferite să se facă pe baza vitezei de fluaj $\left(V_f = \frac{d\varepsilon_p}{dt}\right)$ și nu pe cea a vitezei de deformație $\left(\dot{\varepsilon} = \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d\varepsilon_e}{dt} + \frac{d\varepsilon_p}{dt}\right)$, deoarece, dintre cele două componente ale vitezei de deformație, numai viteza de fluaj — legată de mișcarea și generarea liniilor de dislocare din planele de lunecare ale metalului solicitat — caracterizează procesul deformațiilor ireversibile dependente de factorul timp.

Prezenta lucrare, considerată ca o continuare a celei anterioare [1], cuprinde două părți.

În *prima* parte se face verificarea ipotezei ecuației mecanice de stare prin compararea rezultatelor obținute la încercarea de tracțiune a unui oțel OLK 1 — efectuată la temperatura $T \simeq 400°C$ cu viteze de încărcare constante de valori diferite, prezentate în lucrarea anterioară — cu rezultatele unor încercări de fluaj sub sarcină constantă, executate pe epruvete din același oțel, la aceeași temperatură.

În partea *a doua*, admițînd valabilitatea ipotezei ecuației mecanice de stare, se determină curbele de fluaj echivalente pentru trei eforturi unitare diferite, pe baza unei familii de diagrame de întindere $\sigma - \varepsilon$. Curbele construite se compară apoi cu curbele de fluaj obținute la încercări efective de fluaj pentru aceleași eforturi unitare.

VERIFICAREA IPOTEZEI ECUAȚIEI MECANICE DE STARE

Compararea rezultatelor obținute după două metode de încercare diferite, în cazul cînd temperatura de încercare este aceeași, se poate face după mai multe criterii. În primul rînd se pot compara eforturile unitare aferente celor două metode de încercare diferite, rezultate pentru deformații specifice și viteze de fluaj egale. În al doilea rînd, pot fi comparate deformațiile specifice rezultate pentru eforturi unitare și viteze de fluaj egale, iar în al treilea rînd comparația poate fi făcută între vitezele de fluaj corespunzătoare celor două metode distincte, pentru eforturi unitare și deformații specifice egale.

Deoarece erorile care afectează determinarea vitezei de fluaj prin derivare grafică a unei curbe de fluaj sînt cu atît mai mari cu cît înclinația tangentei la curba de fluaj este mai mică, verificarea ipotezei ecuației mecanice de stare s-a făcut după primele două criterii, prin compararea eforturilor unitare (respectiv a alungirilor specifice) obținute din încercările de fluaj sub sarcină constantă cu cele rezultate din încercările la tracțiune cu viteză de încărcare constantă, pentru aceleași alungiri specifice (respectiv eforturi unitare) și viteze de fluaj egale, valorile acesteia din urmă fiind alese suficient de mari, în funcție de scara reprezentărilor grafice.

Încercările de fluaj sub sarcină constantă, necesare verificării ipotezei menționate, s-au executat cu trei încărcări diferite ($\sigma = 13$, 15 și

17 kgf/mm²), la aceeași instalație la care s-au efectuat și încercările de tracțiune cu viteză de încărcare constantă din lucrarea [1] (fig. 6). Toate epruvetele folosite la încercările de fluaj — cîte trei de fiecare încărcare — au fost confecționate din aceeași tablă de oțel OLK 1 și au avut aceeași formă și dimensiuni cu cele utilizate la încercările de tracțiune din lucrarea [1] (fig. 5).

La încercările de fluaj, înregistrarea pe cale fotografică a curbelor de fluaj s-a făcut cu aceeași amplificare optică a deformației (200 : 1) ca și în cazul încercărilor la tracțiune. Viteza de rotire a tamburului pe care se înfășoară hîrtia fotografică a fost, la 5 epruvete, cea corespunzătoare vitezei de încărcare $\dot{\sigma} = 10^{-3}$ kgf/mm² ·s de la încercările de tracțiune, astfel că pentru aceste epruvete scara de timp a curbelor originale de fluaj a rezultat : 1 oră = 36 mm. Restul de 4 epruvete au fost încercate cu o viteză de rotire a tamburului corespunzătoare scării de timp : 1 oră = 50 mm.

Trebuie menționat că la încercările de fluaj de scurtă durată, în general, amplificarea optică a deformațiilor se face în raportul 1 000 : 1. Amplificarea de 200 : 1, cu care s-a făcut înregistrarea diagramelor $\sigma - \varepsilon$, a fost menținută și la încercările de fluaj, pentru ca curbele originale de fluaj obținute să cuprindă întreaga deformație suferită de fiecare epruvetă între starea neîncărcată și starea finală corespunzătoare încărcării și duratei de încercare aplicate.

În figura 1, curbele trasate cu linie continuă reprezintă cele două curbe medii de fluaj, corespunzătoare încercărilor de fluaj efectuate cu încărcările : $\sigma = 13$, 15 și 17 kgf/mm², pe cîte trei epruvete.

Ținînd seama de scara axelor de coordonate, în planul aceleiași figuri s-a mai trasat un fascicul de drepte înclinate, fiecare corespunzînd unei anumite viteze de fluaj. Ordonata punctului de tangență a unei curbe de fluaj cu paralela la o dreaptă a fascicolului determină alungirea specifică corespunzătoare efortului unitar constant și vitezei de fluaj respective.

Din curbele de fluaj reprezentate în figura 1 s-au determinat alungirile specifice totale ε în dreptul punctelor în care viteza de fluaj este $V_f = 10^{-1}$ % pe oră, respectiv 2.10^{-2}% pe oră.

Alungirea specifică plastică ε_p, corespunzătoare fiecărui punct, s-a obținut scăzînd din cea totală valoarea componentei elastice ε_e, determinată din raportul $\varepsilon_e = \frac{\sigma}{E_T}$, unde pentru modulul de elasticitate E_T s-a luat valoarea $E_T = 15\,000$ kgf/mm², stabilită la punctul 3 a lucrării [1].

Rezultatele obținute pentru cele nouă curbe de fluaj s-au trecut în tabela 1. Perechile de valori σ și ε_p din acest tabel, corespunzătoare celor două viteze de fluaj considerate, au fost marcate în figura 2 prin puncte de forma Δ și ○. Cu ajutorul lor s-au trasat, prin linie continuă groasă, curbele de variație $\sigma = f(\varepsilon_p)$ nr. *1* și *2*, aferente celor două viteze de fluaj distincte.

Poziția relativă a celor două curbe arată că, deși viteza de fluaj $2 \cdot 10^{-2}$ % pe oră este de cinci ori mai mică decît $V_f = 10^{-1}$ % pe oră, pentru eforturi unitare egale, alungirile specifice determinate de cele două

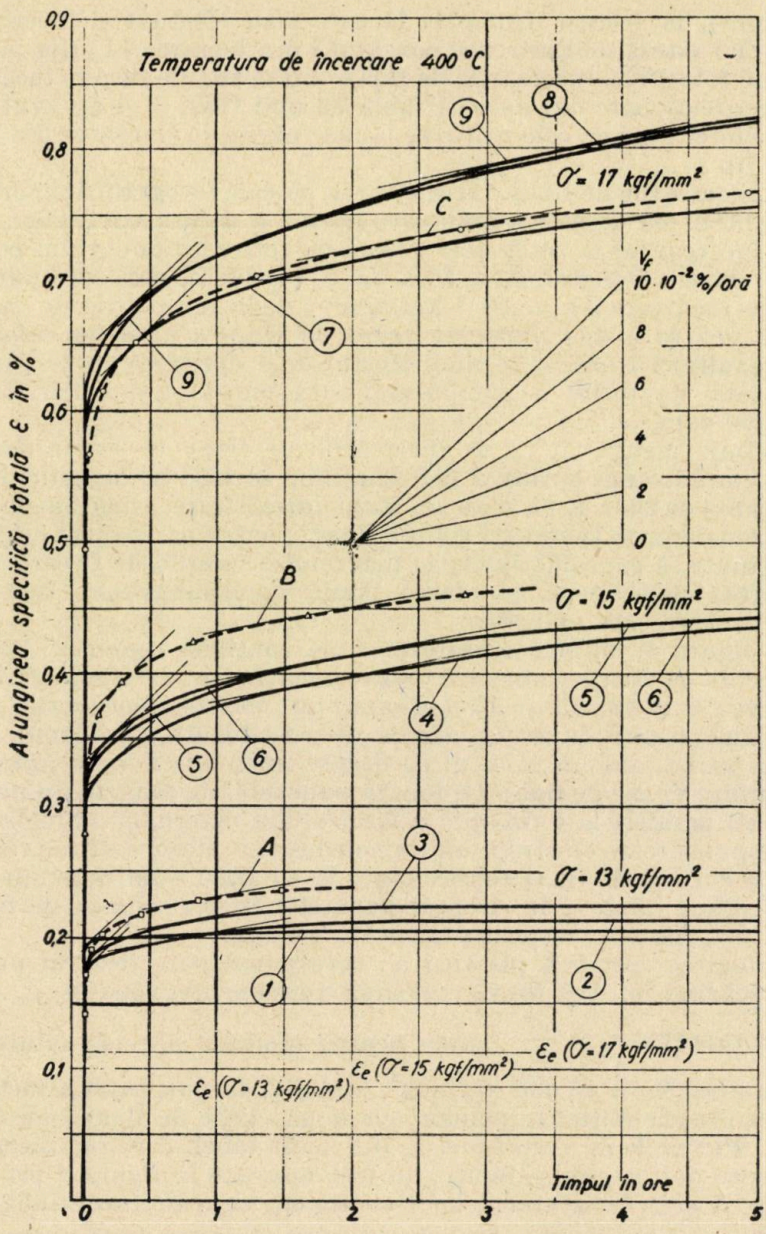


Fig. 1. — Curbele de fluaj obținute din încercări efective de fluaj (curbele 1—9) și curbele echivalente de fluaj determinate pe baza unor încercări la tracțiune cu viteză de încărcare constantă de valori diferite (curbele *A*, *B*, *C*), pentru un oțel OLK 1, încărcările $\sigma = 13$; 15 și 17 kgf/mm² și temperatura de încercare $T = 400$ °C.

Tabela 1

Alungirea specifică totală ε și plastică ε_p la încercările de fluaj sub sarcină constantă corespunzătoare vitezelor de fluaj $V_f = 10^{-1}\%$ și $V_f = 2 \cdot 10^{-2}\%$ pe oră

Materialul: oțel OLK 1
Temperatura de încercare: $T = 400°C$
(Valori determinate din curbele de fluaj reprezentate în figura 1)

Nr. curbei de fluaj	Efortul unitar σ kgf/mm²	Alungirea specifică elastică ε_e %	$V_f = 10^{-1}\%$ pe oră		$V_f = 2.10^{-2}\%$ pe oră	
			Alungirea specifică în %			
			ε	ε_p	ε	ε_p
1	13	0,087	0,196	0,109	0,2	0,113
2			0,181	0,194	1,198	0,111
3			0,186	0,099	0,214	0,127
4	15	0,1	0,330	0,230	0,395	0,295
5			0,345	0,245	0,410	0,310
6			0,350	0,250	0,410	0,310
7	17	0,113	0,655	0,542	0,720	0,607
8			0,678	0,565	0,794	0,681
9			0,682	0,569	0,796	0,683

curbe de variație sînt apropiate ca valoare, diferența dintre ele crescînd cu creșterea efortului unitar.

Pe baza curbelor de variație din figura 2 se pot determina eforturile unitare pentru care o anumită alungire specifică plastică se atinge cu viteza de fluaj corespunzătoare curbei de variație respective. Astfel, pentru oțelul OLK 1 examinat rezultă că la o încercare de fluaj efectuată la temperatura $T = 400°C$, alungirea specifică plastică de 0,2% se atinge cu o viteză de fluaj $V_f = 10^{-1}\%$ pe oră pentru o încărcare $\sigma = \sigma_{0,2/10^{-1}\%} \cong 14,5$ kgf/mm². Aceeași alungire specifică plastică se atinge cu $V_f = 2 \cdot 10^{-2}\%$ pe oră pentru o încărcare $\sigma = \sigma_{0,2/2 \cdot 10^{-2}\%} \cong$ 14 kgf/mm². Aceste eforturi unitare pot fi considerate drept limite de curgere tehnică $\sigma_{0,2}$ corespunzătoare unor viteze de fluaj relativ mici, determinate din încercări de fluaj sub sarcină constantă.

În vederea comparării rezultatelor obținute din încercările de fluaj considerate cu rezultatele încercărilor la tracțiune cu viteză de încărcare constantă, din diagramele eforturilor unitare limită reproduse în figura 3 (după figura 9 din lucrarea [1]) s-au determinat eforturile unitare corespunzătoare momentelor în care valoarea alungirii specifice plastice, aferentă eforturilor unitare limită respective, se atinge cu o viteză de fluaj V_f egală cu $10^{-1}\%$ pe oră, respectiv $2 \cdot 10^{-2}\%$ pe oră. Valorile acestor eforturi unitare limită, determinate de punctele de intersecție ale diagramelor din figura 3 cu verticalele duse în dreptul absciselor $V_f = 10^{-1}\%$ pe oră și $V_f = 2 \cdot 10^{-2}\%$ pe oră, s-au trecut în tabela 2.

Perechile de valori σ și ε_p din această tabelă s-au marcat în figura 2 prin puncte de forma ● (pentru $V_f = 10^{-1}\%$ pe oră) și ▲ (pentru

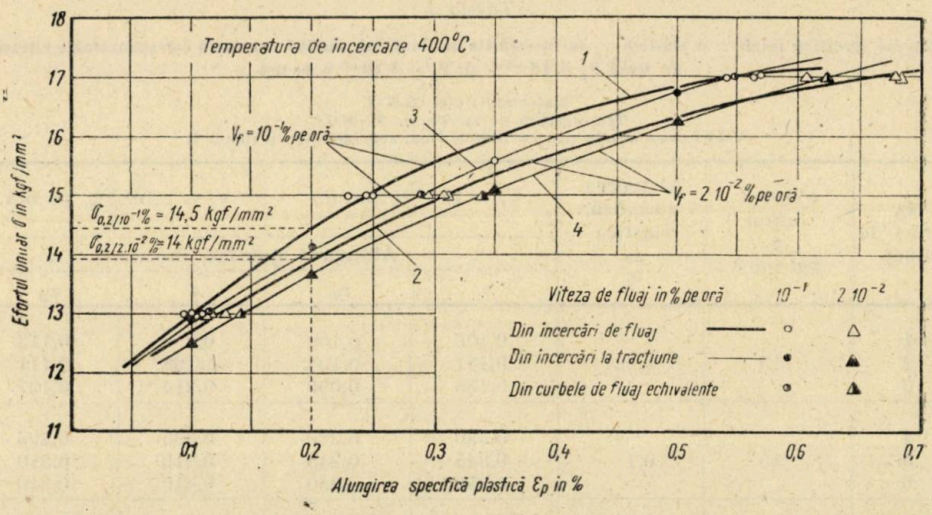


Fig. 2. — Curbele de variație ale efortului unitar σ în funcție de alungirea specifică plastică ε_p la care viteza de fluaj ajunge la 10^{-1} %, respectiv $2 \cdot 10^{-2}$ % pe oră, corespunzătoare încercărilor de fluaj sub sarcină constantă (curbele 1 și 2), respectiv încercărilor la tracțiune cu viteză de încărcare constantă (curbele 3 și 4).

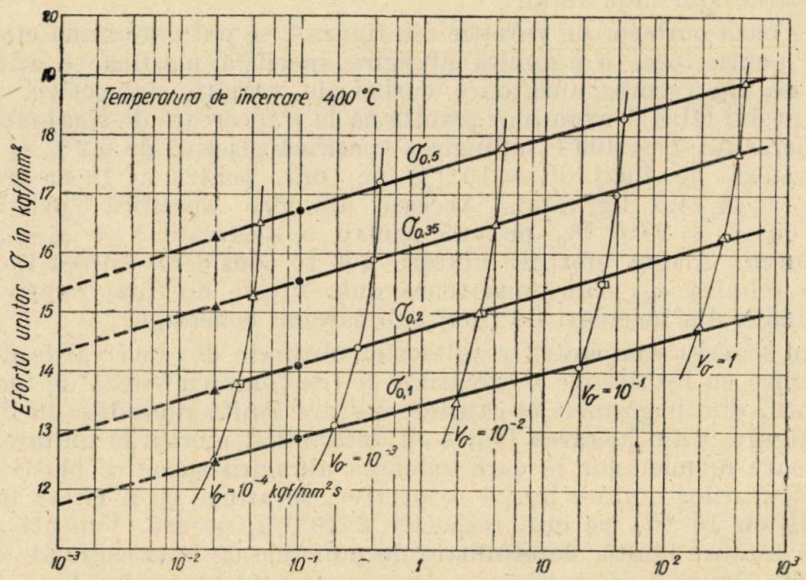


Fig. 3. — Variația limitei de curgere $\sigma_{0,2}$ și a eforturilor unitare limită $\sigma_{0,1}$; $\sigma_{0,35}$ și $\sigma_{0,5}$ la temperatura $T = 400$ °C, în funcție de viteza de fluaj V_f din momentul cînd alungirea specifică plastică ε_p ajunge la 0,2, respectiv 0,1; 0,35 și 0,5 %.

Tabela 2

Eforturile unitare limită $\sigma_{0,1}$, $\sigma_{0,2}$, $\sigma_{0,35}$ și $\sigma_{0,5}$ la încercările de tracțiune cu viteză de încărcare constantă corespunzătoare vitezelor de fluaj

$V_f = 10^{-1}$ % și $2 \cdot 10^{-2}$ % pe oră

Materialul: oțel OLK 1
Temperatura de încercare: T = 400° C
(Valori determinate din diagramele $\sigma_{\varepsilon_p} - f(v_f)$ reprezentate în figura 3)

Diagrama	$V_f = 10^{-1}$ % pe oră		$V_f = 2.10^{-2}$ % pe oră	
	ε_p %	σ_{ε_p} kgf/mm²	ε_p %	σ_{ε_p} kgf/mm²
$\sigma_{0,1}$	0,1	12,9	0,1	12,5
$\sigma_{0,2}$	0,2	14,9	0,2	13,7
$\sigma_{0,35}$	0,35	15,5	0,35	15,1
$\sigma_{0,5}$	0,5	16,75	0,5	16,25

$V_f = 2 \cdot 10^{-2}$ % pe oră). Cu ajutorul lor s-au trasat, cu linie continuă subțire, curbele de variație $\sigma = f(\varepsilon_p)$ nr. *3* și *4*, aferente încercărilor de tracțiune cu viteză de încărcare constantă, corespunzătoare acelorași valori ale vitezei de fluaj, pentru care în planul aceleiași figuri, cu linie continuă groasă, s-au trasat curbele nr. *1* și *2* similare pentru încercări de fluaj sub sarcină constantă.

Curbele de variație $\sigma = f(\varepsilon_p)$ determinate pentru cele două metode de încercare diferite, fiind reprezentate în același sistem de axe de coordonate, permit verificarea ipotezei ecuației mecanice de stare atît după criteriul comparării eforturilor unitare, corespunzătoare unor alungiri specifice plastice și viteze de fluaj egale, cît și după criteriul comparării alungirilor specifice aferente unor eforturi unitare și viteze de fluaj egale.

Rezultatele obținute după criteriul comparării eforturilor unitare determinate din curbele *1* și *3*, respectiv *2* și *4* din figura 2, în domeniul alungirilor specifice plastice $\varepsilon_p = 0{,}1 - 0{,}6\,\%$ s-au trecut în tabela 3.

Din examinarea curbelor de variație din figura 2 și din rezultatele cuprinse în tabela 3 se constată că, în domeniul alungirilor specifice plastice cercetat și pentru vitezele de fluaj considerate, diferența ordonatelor între cele două perechi de curbe — aferente unor metode de încercare diferite — este relativ mică. Abaterile sînt cuprinse în cîmpul de dispersie al rezultatelor, care afectează în mod curent încercările de tracțiune ale oțelurilor-carbon obișnuite.

Astfel, după criteriul comparării eforturilor unitare, rezultă că pentru oțelul OLK 1 examinat, la temperatura $T = 400°C$, ipoteza ecuației mecanice de stare poate fi considerată valabilă.

Admițînd valabilitatea ipotezei ecuației mecanice de stare, se poate arăta că, din punctul de vedere al economiei de timp, peste o anumită temperatură este mai avantajos ca determinarea limitei de curgere tehnică,

Tabela 3

Comparația eforturilor unitare σ obținute din încercările de fluaj sub sarcină constantă cu cele rezultate din încercări de tracțiune cu viteză de încărcare constantă, alungirile specifice plastice ε_p și vitezele de fluaj V_f fiind egale

Materialul: oțel OLK 1
Temperatura de încercare: T = 400° C
(Valori determinate din curbele de variație $\sigma = f(\varepsilon_p)$ din figura 2)

Alungirea specifică plastică ε_p %	$V_f = 10^{-1}$% pe oră				$V_f = 2.10^{-2}$% pe oră			
	σ kgf/mm²		Abaterea		σ kgf/mm²		Abaterea	
	fluaj	tracțiune	kgf/mm²	%	fluaj	tracțiune	kgf/mm²	%
0,1	13	12,85	+0,15	+1,2	12,7	12,5	+0,2	+1,6
0,2	14,45	14,1	+0,35	+2,4	13,95	13,7	+0,25	+1,8
0,3	15,55	15,15	+0,40	+2,6	14,95	14,65	+0,30	+2,0
0,4	16,3	16	+0,3	+1,8	15,7	15,5	+0,2	+1,3
0,5	16,8	16,7	+0,1	+0,6	16,3	16,2	+0,1	+0,6
0,6	17,15	17,25	−0,1	−0,6	16,8	16,85	−0,05	−0,3

corespunzătoare unor viteze de încărcare (respectiv unor viteze de fluaj) mici, să se facă pe baza unor încercări de fluaj de scurtă durată.

Spre exemplu, din examinarea diagramei de variație a limitei de curgere tehnică $\sigma_{0,2}$ în funcție de viteza de încărcare, aferentă temperaturii $T = 400°C$ (fig. 4), rezultă că pentru oțelul OLK 1 examinat viteza de încărcare la tracțiune $V_\sigma = 10^{-4}$ kgf/mm²·s nu este suficient de mică pentru a obține valoarea minimă și stabilă a limitei de curgere $\sigma_{0,2}$, în felul cum s-a putut stabili la $T = 250°C$, cu o viteză de încărcare mult mai mare (fig. 5). Durata unei încercări la tracțiune cu $V_\sigma = 10^{-4}$ kgf/mm²·s fiind de circa 50 de ore, încercările ce s-ar efectua cu viteză de încărcare mai mică ar necesita o durată și mai lungă.

Pe de altă parte, din încercarea la fluaj de scurtă durată (cu înregistrare automată a curbei de fluaj) a unui număr de minimum trei epruvete cu încărcări diferite, se pot determina, așa cum s-a arătat, toate mărimile necesare trasării unor curbe de variație $\sigma = f(\varepsilon_p)$ similare cu cele din figura 2. Pe baza acestor curbe, limita de curgere tehnică $\sigma_{0,2}$ corespunzătoare unei anumite viteze de fluaj, de exemplu $2 \cdot 10^{-0,2}$% pe oră, se determină conform exemplului ilustrat în figura 2.

Avînd în vedere că încercarea la fluaj a fiecărei epruvete reclamă cca. 3 ore de preîncălzire și maximum 5 ore de menținere sub sarcină constantă, rezultă că durata încercării a trei epruvete nu depășește 50% din timpul necesar încercării la tracțiune a unei singure epruvete cu $V_\sigma = 10^{-4}$ kgf/mm²·s.

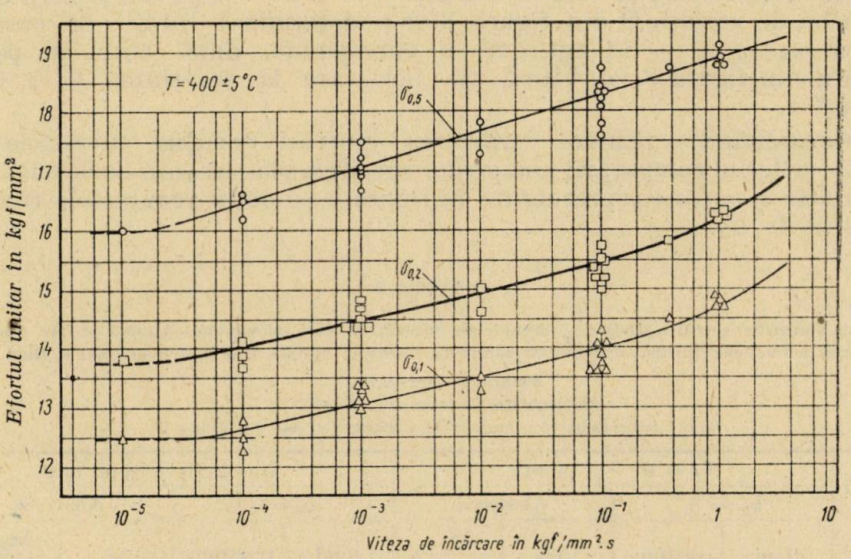


Fig. 4. — Variaţia limitei de curgere $\sigma_{0,2}$ şi a eforturilor unitare limită $\sigma_{0,1}$ şi $\sigma_{0,5}$ la temperatura $T = 400$ °C, în funcţie de viteza de încărcare.

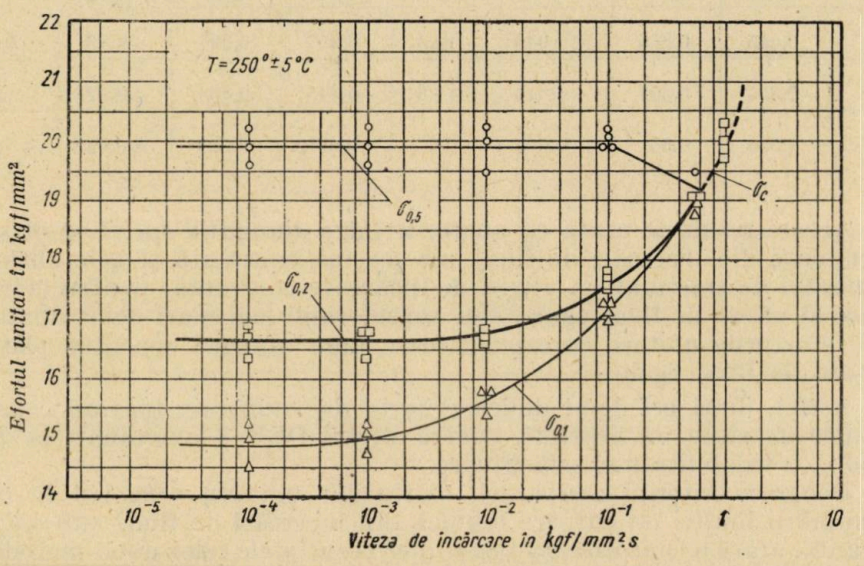


Fig.5. — Variaţia limitei de curgere $\sigma_{0,2}$ (σ_c) şi a eforturilor unitare limită $\sigma_{0,1}$ şi $\sigma_{0,5}$, la temperatura $T = 250$ °C, în funcţie de viteza de încărcare.

Se menționează că viteza de fluaj $V_f = 2 \cdot 10^{-2}\%$ pe oră pentru care, din curba de variație 2 din figura 2, s-a determinat limita de curgere tehnică $\sigma_{0,2/2\cdot 10^{-2}\%} = 14$ kgf/mm² îi corespunde, după cum se poate constata din figura 3, o viteză de încărcare la tracțiune $V_\sigma < 10^{-4}$ kgf/mm² ·s.

Considerînd — pentru verificarea ipotezei ecuației mecanice de stare — criteriul comparării alungirilor specifice plastice, din aceleași curbe de variație $\sigma = f(\varepsilon_p)$ reprezentate în figura 2 se obțin rezultatele trecute în tabela 4.

Tabela 4

Comparația alungirilor specifice plastice ε_p obținute din încercări de fluaj sub sarcină constantă cu cele rezultate din încercări de tracțiune cu viteză de încărcare constantă, eforturile unitare σ și vitezele de fluaj V_f fiind egale

Materialul: oțel OLK 1

Temperatura de încercare: T = 400°C

(Valori determinate din curbele de variație $\sigma = f(\varepsilon_p)$ din figura 2)

Efortul unitar σ kgf/mm²	$V_f = 10^{-1}\%$ pe oră				$V_f = 2 \cdot 10^{-2}\%$ pe oră			
	$\varepsilon_p = \%$		Abaterea		$\varepsilon_p = \%$		Abaterea	
	fluaj	tracțiune	$\Delta\varepsilon_p$	$\frac{\Delta\varepsilon_p}{\varepsilon_p}\%$	fluaj	tracțiune	$\Delta\varepsilon_p$	$\frac{\Delta\varepsilon_p}{\varepsilon_p}\%$
13	0,1	0,115	−0,015	−15	0,12	0,14	−0,02	−16,7
14	0,167	0,19	−0,023	−13,8	0,205	0,228	−0,023	−11,2
15	0,245	0,285	−0,040	−16,3	0,307	0,337	−0,03	−9,8
16	0,355	0,397	−0,042	−11,8	0,445	0,468	−0,023	− 5,2
17	0,555	0,55	+0,005	+0,9	0,657	0,628	+0,029	+ 4,4

Aceste rezultate arată că abaterile între alungirile specifice plastice determinate din încercări de fluaj sub sarcină constantă și cele obținute la încercări de tracțiune cu viteză de încărcare constantă, pentru eforturi unitare și viteze de fluaj egale, sînt considerabil mai mari decît abaterile dintre eforturile unitare corespunzătoare unor alungiri specifice plastice și viteze de fluaj egale.

Astfel, după cel de-al doilea criteriu de verificare, ipoteza ecuației mecanice de stare nu prezintă pentru oțelul OLK 1 examinat, la $T =$ $= 400$°C, o valabilitate satisfăcătoare.

Deoarece criteriul comparării eforturilor unitare, care stă la baza determinării limitei de curgere tehnică din încercări de fluaj sub sarcină constantă, arată o concordanță bună între rezultatele celor două metode de încercare diferite, rezultă că din acest punct de vedere ipoteza ecuației mecanice de stare poate fi considerată valabilă pentru oțelul OLK 1 examinat, la temperatura $T = 400$°C.

DETERMINAREA CURBELOR DE FLUAJ ECHIVALENTE PE BAZA DIAGRAMELOR LA ÎNTINDERE σ–ε OBȚINUTE DUPĂ METODA CU VITEZĂ DE ÎNCĂRCARE CONSTANTĂ

Problema corelării rezultatelor încercărilor la tracțiune efectuate cu viteze de încercare diferite cu rezultatele încercărilor de fluaj sub sarcină constantă a preocupat mai mulți cercetători, ca J. H. Hollomon și J. Lubahn [2], [3], [4].

Gradul de concordanță între rezultatele obținute după două metode de încercare diferite se poate evidenția cel mai bine construind, spre exemplu — pe baza rezultatelor obținute după prima metodă de încercare —, o diagramă echivalentă caracteristică metodei a doua, care apoi se compară cu diagrama determinată experimental după a doua metodă.

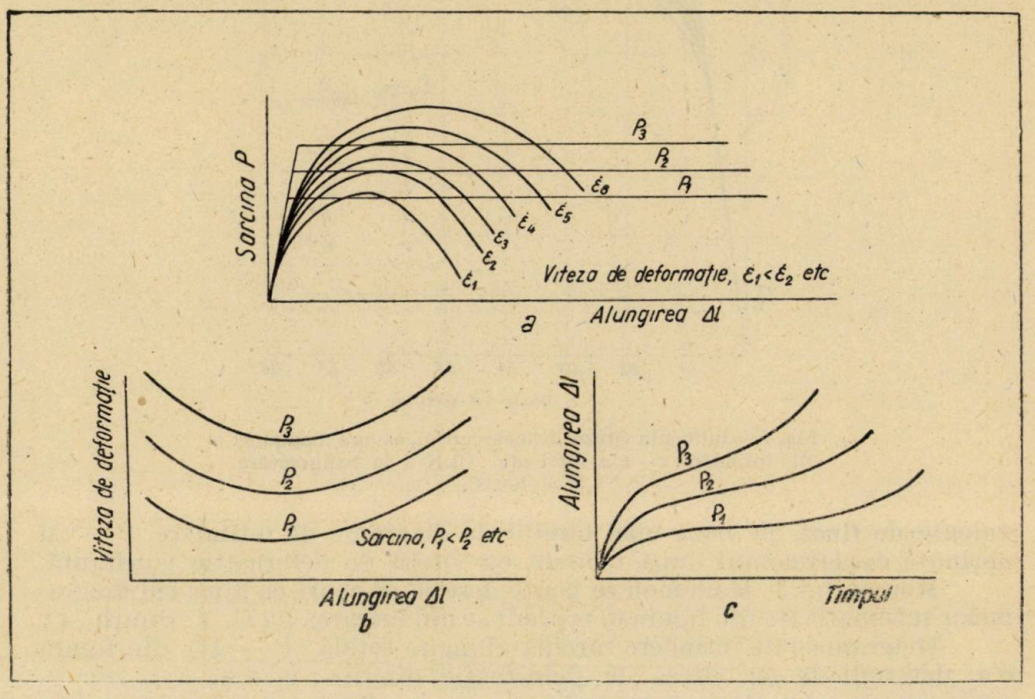


Fig. 6. — Reprezentarea schematică a metodei lui J. Holloman aplicată la construirea curbelor echivalente de fluaj pe baza diagramelor $\sigma - \varepsilon$ determinate cu diferite viteze de deformație (după G. V. Smith [4]).

Evident că diagramele echivalente sînt cu atît mai apropiate de cele determinate direct prin metoda de încercare respectivă, cu cît ipoteza ecuației mecanice de stare pentru materialul și temperatura respectivă are o valabilitate mai perfectă.

În cazul cînd ipoteza respectivă nu poate fi considerată valabilă pentru materialul și temperatura dată, însăși metoda de construire a diagramelor echivalente poate prezenta un anumit interes.

J. Hollomon, o dată cu formularea ipotezei ecuației mecanice de stare, a elaborat o metodă grafo-analitică de determinare a curbelor echi-

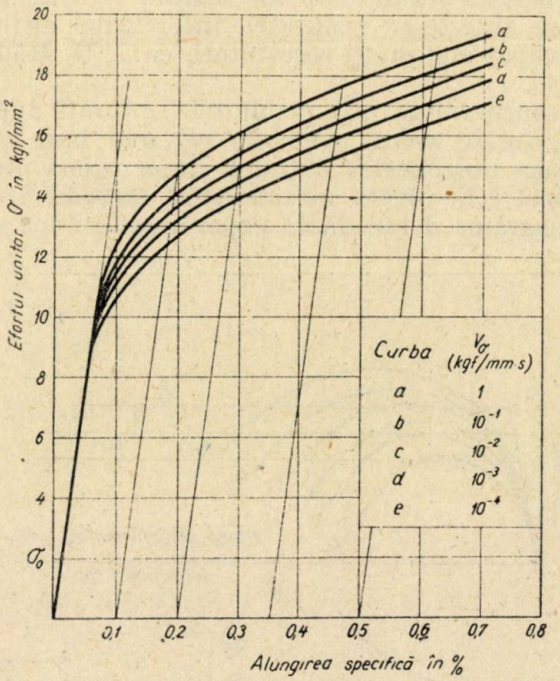


Fig. 7. — Influența vitezei de încărcare V_σ asupra diagramei de întindere $\sigma - \varepsilon$ a unui oțel OLK 1 la temperatura $T = 400$ °C.

valente de fluaj, pe baza unei familii de diagrame de întindere $P - \Delta l$ obținute experimental după metoda cu viteză de deformație constantă.

Metoda lui J. Hollomon se poate descrie pe scurt cu ajutorul diagramelor schematizate din figura 6, reproduse din lucrarea lui G. V. Smith [4].

Diagramele de întindere sarcină-alungire totală ($P - \Delta l$) din figura 6 *a*, determinate cu viteze de deformație diferite: $\dot{\varepsilon}_1 < \dot{\varepsilon}_2 < \dot{\varepsilon}_3$ etc. — constante în cursul unei încercări —, se intersectează de orizontalele corespunzătoare sarcinilor constante P_1, P_2 și P_3. Cele două puncte de intersecție ale unei orizontale cu o diagramă determină două valori distincte ale alungirii Δl pentru sarcina și viteza de deformație respectivă.

Pe baza valorilor obținute, în figura 6 *b* s-au trasat curbele de variație ale vitezei de deformație $\dot{\varepsilon}$ în funcție de alungirea Δl corespunzătoare celor trei sarcini diferite P_1, P_2, P_3. Curbele de fluaj echivalente din figura 6 *c* s-au determinat apoi prin integrarea grafică a curbelor din figura 6 *b*.

În 1952 J. Lubahn rezolvă problema inversă, determinînd alura diagramei $\sigma - \varepsilon$ la întindere, corespunzătoare metodei cu viteză de deformație constantă, pe baza unei familii de curbe de fluaj sub sarcină constantă de diferite valori [3].

În cele ce urmează se prezintă metoda care s-a aplicat la construirea curbelor echivalente de fluaj pe baza diagramelor de întindere $\sigma - \varepsilon$ reproduse în figura 7 (după figura 7 a lucrării [1]), obținute din încercarea la tracțiune cu viteză de încărcare constantă de valori diferite a oțelului OLK 1, care a fost încercat și la fluaj, temperatura de încercare fiind $T = 400°C$. Aceste curbe echivalente de fluaj au fost construite pentru aceleași valori ale efortului unitar ($\sigma = 13$, 15 și 17 kgf/mm^2) cu care s-au executat încercările de fluaj de la punctul 2 și s-au obținut curbele de fluaj reprezentate în figura 1, marcate cu numerele 1 —9.

Trasarea curbelor echivalente de fluaj $\varepsilon = f(t)$ reclamă determinarea timpilor parțiali aferenți creșterilor alungirii specifice în diversele etape ale procesului de deformație.

În cazul întinderii sub sarcină constantă, între creșterile infinit mici ale alungirii specifice ale timpului și între viteza momentană de fluaj se poate scrie relația

$$d\varepsilon = V_f \cdot dt, \tag{1}$$

de unde

$$dt = \frac{d\varepsilon}{V_f}. \tag{2}$$

Viteza de fluaj V_f putînd varia în limite largi, timpul în care se desfășoară o creștere finită a alungirii specifice $\Delta\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$ se obține prin integrarea relației (2):

$$\Delta t = \int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2} \frac{1}{V_f} \cdot d\varepsilon. \tag{3}$$

Din cauză că variabila V_f se găsește la numitor, integrarea grafică se efectuează mai ușor în cazul cînd se dispune de o curbă de variație a alungirii specifice în funcție de inversul vitezei de fluaj $\left(\frac{1}{V_f}\right)$.

Pentru trasarea curbelor de variație ale alungirilor specifice totale ε în funcție de inversul vitezei de fluaj $\left(\frac{1}{V_f}\right)$, din diagramele de întindere $\sigma - \varepsilon$ din figura 7, aferente celor cinci viteze de încărcare diferite, s-au determinat alungirile specifice totale ε și cele plastice ε_p, corespunzătoare eforturilor unitare $\sigma = 13$, 15 și 17 kgf/mm^2. Alungirile specifice plastice ε_p s-au obținut scăzînd din cele totale valoarea componentei elastice egală cu raportul $\varepsilon_e = \frac{\sigma}{E_T}$ respectiv cu lungimea segmentului orizontal în dreptul efortului unitar dat, cuprins între axa ordonatelor și prelungirea porțiunii drepte a diagramelor $\sigma - \varepsilon$. Valorile obținute pentru alungirile specifice ε și ε_p s-au trecut în tabela 5.

Tabela 5

Viteza de fluaj V_f și inversul vitezei de fluaj $\frac{1}{V_f}$ în momentul atingerii eforturilor unitare $\sigma = 13{,}15$ și 17 kgf/mm² la încercarea de întindere cu viteză de încărcare constantă de valori diferite

Materialul: oțel OLK 1
Temperatura de încercare: $T = 400°C$
(Valori determinate din diagramele $\sigma - \varepsilon$ reprezentate în figura 7)

Efortul unitar σ kgf/mm²	Alungirea specifică elastică ε_e %	Mărimile caracteristice	Viteza de încărcare V_σ = kgf/mm² s				
			1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}
13	0,187	ε %	0,116	0,142	0,164	0,187	0,227
		ε_p %	0,029	0,055	0,077	0,100	0,140
		η_T	3,4	5,5	6,9	8,1	10,15
		V_f $\frac{mm}{mm}$/oră	$8{,}16.10^{-1}$	$1{,}32.10^{-1}$	$1{,}657.10^{-2}$	$1{,}945.10^{-3}$	$2{,}44.10^{-4}$
		$\frac{1}{V_f}$ ore/ $\frac{mm}{mm}$	1,225	7,56	6,04.10	$5{,}14.10^{2}$	$4{,}1.10^{3}$
15	0,1	ε în %	0,216	0,265	0,305	0,357	0,428
		ε_p în %	0,116	0,165	0,205	0,257	0,328
		η_T	9	11,3	12,85	14,4	16,1
		V_f $\frac{mm}{mm}$/oră	2,16	$2{,}71.10^{-1}$	$3{,}08.10^{-2}$	$3{,}45.10^{-3}$	$3{,}86.10^{-4}$
		$\frac{1}{V_f}$ ore/ $\frac{mm}{mm}$	$4{,}63.10^{-1}$	3,69	3,25.10	$2{,}90.10^{2}$	$2{,}59.10^{3}$
17	0,113	ε %	0,39	0,460	0,517	0,59	0,692
		ε_p %	0,277	0,349	0,404	0,477	0,579
		η_T	14,91	16,55	17,58	18,55	19,43
		V_f $\frac{mm}{mm}$/oră	3,58	$3{,}97.10^{-1}$	$4{,}21.10^{-2}$	$4{,}45.10^{-3}$	$4{,}66.10^{-4}$
		$\frac{1}{V_f}$ ore/ $\frac{mm}{mm}$	$2{,}79.10^{-1}$	2,52	2,38.10	$2{,}25.10^{2}$	$2{,}15.10^{3}$

În funcție de aceste valori ale lui ε_p, din diagrama de variație $\eta_T = f(\varepsilon_p)$, reprezentată în figura 8 a lucrării [1], s-au determinat valorile coeficientului η_T, cu care, după formula (7) din aceeași lucrare, s-au calculat vitezele de fluaj V_f, iar apoi și valorile inverse ale vitezei de fluaj $\frac{1}{V_f}$ din punctele de intersecție ale diagramelor $\sigma - \varepsilon$ cu orizontalele duse

la nivelul eforturilor unitare $\sigma = 13$, 15 și 17 kgf/mm^2. Valorile obținute pentru η_T, V_f și $\frac{1}{V_f}$ s-au trecut de asemenea în tabela 5.

Pe baza perechilor de valori $\frac{1}{V_f}$ și ε, în figura 8, folosind sistemul de axe semilogaritmic $\varepsilon - \lg\left(\frac{1}{V_f}\right)$, s-au trasat diagramele de variație ale alungirii specifice totale ε, în funcție de valoarea inversă a vitezei de fluaj $\frac{1}{V_f}$ din momentul atingerii alungirilor specifice corespunzătoare celor trei eforturi unitare considerate.

În vederea integrării grafice a acestor diagrame, relația (2) trebuie adusă la forma:

$$dt = d\varepsilon \frac{1}{V_f} = \frac{d\varepsilon}{d\lg\left(\frac{1}{V_f}\right)} \cdot d\lg\left(\frac{1}{V_f}\right) \cdot \frac{1}{V_f} =$$

$$= \frac{d\varepsilon}{d\lg\left(\frac{1}{V_f}\right)} \cdot \frac{1}{\ln 10} \cdot \frac{d\left(\frac{1}{V_f}\right)}{\frac{1}{V_f}} \cdot \frac{1}{V_f}$$

sau

$$dt = 0{,}434 \cdot m \cdot d\left(\frac{1}{V_f}\right), \tag{4}$$

unde $m = \operatorname{tg} \beta = \frac{d\varepsilon}{d\lg\left(\frac{1}{V_f}\right)}$ este panta în punctul considerat al diagramei respective.

Din examinarea diagramelor din figura 8 rezultă că fiecare din ele are pe toată lungimea ei o curbură slabă, deci se poate asimila, fără a comite erori mari, cu o linie frîntă formată din segmente de dreaptă de lungime suficient de mare. Pe lungimea unui astfel de segment, panta $m = \operatorname{tg} \beta$ fiind constantă, creșterea timpului Δt corespunzătoare creșterii $\Delta\varepsilon$ a alungirii totale ε, de-a lungul segmentului de dreaptă considerat, va fi egală cu

$$\Delta t = 0{,}434 \cdot m \cdot \Delta\left(\frac{1}{V_f}\right), \tag{4'}$$

unde $\Delta\left(\frac{1}{V_f}\right)$ este creșterea inversului vitezei de fluaj în intervalul corespunzător creșterii $\Delta\varepsilon$.

În tabela 6 s-au concentrat toate mărimile de calcul care au servit la determinarea creșterilor Δt, respectiv a timpilor parțiali de-a lungul

celor trei diagrame din figura 8, asimilate cu cîte o linie frîntă formată din 8 segmente de dreaptă.

În ultima coloană a fiecărei zone a tabelului, aferentă unui efort unitar, s-a trecut și suma timpilor parțiali corespunzătoare creșterilor $\Delta\varepsilon$ anterioare.

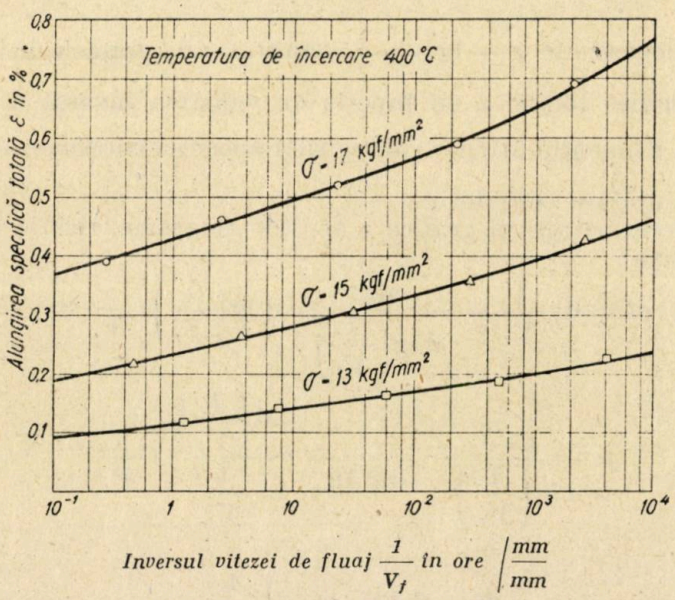


Fig. 8. — Variația alungirii specifice totale ε în funcție de inversul vitezei de fluaj $\left(\frac{1}{V_f}\right)$, pentru eforturile unitare constante $\sigma = 13; 15$ și 17 kgf/mm², determinată pe baza diagramelor de întindere $\sigma - \varepsilon$ din figura 7.

În figura 1, perechile de valori ε și t din prima și ultima coloană a fiecărei zone a tabelului s-au marcat prin puncte de aceeași formă ca și cele ale curbelor de variație $\varepsilon = f\left(\frac{1}{V_f}\right)$ din figura 8. Cu ajutorul lor, în figura 1 s-au trasat cu linie întreruptă curbele de fluaj echivalente A, B și C, corespunzătoare celor trei încărcări diferite : $\sigma = 13$, 15 și 17 kgf/mm².

Față de curbele de fluaj trasate cu linie continuă, obținute din încercări efective de fluaj, curbele de fluaj echivalente A și B se situează deasupra, iar curba C între curbele de fluaj corespunzătoare aceleiași încărcări.

Din compararea celor două tipuri de curbe de fluaj rezultă că, pentru încărcarea $\sigma = 13$ kgf/mm² și mai ales pentru $\sigma = 15$ kgf/mm², diferența dintre alungirile specifice corespunzătoare acelorași valori ale timpului de încărcare este relativ mare, în schimb pentru încărcarea $\sigma = 17$ kgf/mm² concordanța rezultatelor poate fi considerată satisfăcătoare.

Se menționează că reprezentarea curbelor de fluaj echivalente în același plan cu curbele de fluaj efective este potrivită pentru verificarea

Tabela 6

Determinarea intervalelor de timp corespunzătoare curbelor echivalente de fluaj în diversele etape ale deformației

Materialul: oțel OLK 1

Temperatura de încercare: T – 400° C

(Valori determinate din diagramele $\varepsilon = f\left(\frac{1}{V_f}\right)$ reprezentate în figura 8)

Inversul vitezei de fluaj		Creșterea inversului vitezei de fluaj		$\sigma =$ 13 kgf/mm²				
				Alungirea specifică				
$\frac{1}{V_f}$ ore $\frac{mm}{mm}$	$\log \frac{1}{V_f}$	$\Delta \frac{1}{V_f}$ ore $\frac{mm}{mm}$	$\Delta \log \frac{1}{V_f}$	totală ε $\times 10^4 \frac{mm}{mm}$	creșterea $\Delta\varepsilon$ $\times 10^4 \frac{mm}{mm}$	$\frac{m = \Delta\varepsilon}{\Delta \log \frac{1}{V_f}}$ $\times 10^4 \frac{mm}{mm}$	$\Delta t = 0{,}434 \cdot m \cdot \Delta \frac{1}{V_f}$ ore	$\Sigma \Delta t$ ore
10^{-1}	-1			9				
1	0	9.10^{-1}	1	11,5	2,5	2,5	$9{,}75 \cdot 10^{-5}$	
10	1	9	1	14,2	2,7	2,7	$1{,}05 \cdot 10^{-3}$	$1{,}15 \cdot 10^{-3}$
10^2	2	$9 \cdot 10$	1	17,2	3,0	3,0	$1{,}17 \cdot 10^{-2}$	$1{,}28 \cdot 10^{-2}$
4.10^2	2,602	$3 \cdot 10^2$	0,602	19,05	1,85	3,08	$4 \cdot 10^{-2}$	$5{,}28 \cdot 10^{-2}$
10^3	3	6.10^2	0,398	20,3	1,25	3,14	$8{,}16 \cdot 10^{-2}$	$1{,}34 \cdot 10^{-1}$
3.10^3	3,477	$2 \cdot 10^3$	0,477	21,85	1,55	3,25	$2{,}82 \cdot 10^{-1}$	$4{,}16 \cdot 10^{-1}$
$6 \cdot 10^3$	3,778	$3 \cdot 10^3$	0,301	22,9	1,05	3,32	$4{,}32 \cdot 10^{-1}$	$8{,}48 \cdot 10^{-1}$
10^4	4	$4 \cdot 10^3$	0,222	23,7	0,8	3,6	$6{,}25 \cdot 10^{-1}$	1,473

Tabela 6 (continuare)

$\sigma = 15$ kgf/mm²					$\sigma = 17$ kgf/mm²				
Alungirea specifică		$m = \frac{\Delta\varepsilon}{\Delta \log \frac{1}{V_f}}$	$\Delta t = 0{,}434 \cdot m \cdot \Delta \frac{1}{V_f}$	$\Sigma \Delta t$	Alungirea specifică		$m = \frac{\Delta\varepsilon}{\Delta \log \frac{1}{V_f}}$	$\Delta t = 0{,}434 \cdot m \cdot \Delta \frac{1}{V_f}$	$\Sigma \Delta t$
totală ε $\times 10^4 \frac{mm}{mm}$	creşterea $\Delta\varepsilon$ $\times 10^4 \frac{mm}{mm}$	$\times 10^4 \frac{mm}{mm}$	ore	ore	totală ε $\times 10^4 \frac{mm}{mm}$	creşterea $\Delta\varepsilon$ $\times 10^4 \frac{mm}{mm}$	$\times 10^4 \frac{mm}{mm}$	ore	ore
19,0					37				
23,2	4,2	4,2	$1{,}64 \cdot 10^{-4}$		43	6	6	$2{,}34 \cdot 10^{-4}$	
28,0	4,8	4,8	$1{,}875 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	49,6	6,6	6,6	$2{,}86 \cdot 10^{-3}$	$3{,}1 \cdot 10^{-3}$
33,5	5,5	5,5	$2{,}15 \cdot 10^{-2}$	$2{,}35 \cdot 10^{-2}$	56,8	7,2	7,2	$2{,}81 \cdot 10^{-2}$	$3{,}1 \cdot 10^{-2}$
37,0	3,5	5,8	$7{,}55 \cdot 10^{-2}$	$9{,}9 \cdot 10^{-2}$	61,6	4,8	7,95	$1{,}03 \cdot 10^{-1}$	$1{,}34 \cdot 10^{-1}$
39,5	2,5	6,28	$1{,}635 \cdot 10^{-1}$	$2{,}62.10^{-1}$	65,4	3,8	9,55	$2{,}48 \cdot 10^{-1}$	$3{,}82 \cdot 10^{-1}$
42,5	3,0	6,28	$5{,}45 \cdot 10^{-1}$	$8{,}07 \cdot 10^{-1}$	70,4	5,0	10,45	$9{,}05 \cdot 10^{-1}$	1,29
44,5	2	6,54	$8{,}5 \cdot 10^{-1}$	1,66	73,9	3,5	11,6	1,51	2,80
46	1,5	6,57	1,17	2,83	76,6	2,7	12,2	2,12	4,92

ecuației mecanice de stare după criteriul comparării alungirilor specifice aferente celor două tipuri de curbe pentru eforturi unitare și viteze de fluaj egale.

Într-adevăr, punctele de tangență ale curbelor de fluaj cu drepte de aceeași înclinație determină, așa cum s-a arătat în figura 1, puncte în care vitezele de fluaj sînt egale. Compararea ordonatelor acestor puncte, în cazul cînd aparțin unor curbe de fluaj de tip diferit, dar pentru încărcări egale, reprezintă de fapt verificarea valabilității ipotezei ecuației mecanice de stare după criteriul comparării alungirilor specifice.

Tabela 7

Alungirea specifică totală ε și plastică ε_p obținută din curbele de fluaj echivalente pentru vitezele de fluaj $Vf = 10^{-1}\%$ și $Vf = 2 \cdot 10^{-2}\%$ pe oră

Materialul: oțel OLK 1
Temperatura de încercare: T = 400°C
(Valori determinate din curbele de fluaj echivalente *A*, *B* și *C* din figura 1)

Curba de fluaj echivalentă	Efortul unitar σ kgf/mm²	Alungirea specifică elastică ε_e %	$V_f = 10^{-1}\%$ pe oră		$V_f = 2 \cdot 10^{-2}\%$ pe oră	
			ε %	ε_p %	ε %	ε_p %
A	13	0,087	0,20	0,113	0,227	0,14
B	15	0,1	0,39	0,29	0,44	0,34
C	17	0,113	0,66	0,547	0,735	0,622

Pentru curbele de fluaj echivalente *A*, *B* și *C* din figura 1 s-au determinat de asemenea punctele de tangență cu dreptele înclinate, corespunzătoare vitezelor de fluaj $V_f = 10^{-1}\%$ pe oră și $V_f = 2 \cdot 10^{-2}\%$ pe oră. Valoarea alungirilor specifice totale și plastice ε_p aferente acestor puncte sînt trecute în tabela 7.

Perechile de valori σ și ε_p, aparținînd celor două viteze de fluaj diferite, s-au marcat în figura 2 prin puncte de forma ▲ și ◑.

Se vede că aceste puncte se înscriu foarte bine pe curbele de variație $\sigma = f(\varepsilon_p)$ aferente încercărilor de tracțiune cu viteză de încărcare constantă, ceea ce dovedește că metoda propusă pentru construirea curbelor echivalente de fluaj este precisă și că în cazul exemplului tratat a fost corect aplicată.

Primită la redacție la 21 decembrie 1963.

BIBLIOGRAFIE

1. I. HAJDU, *Viteza de fluaj în cursul încărcării la tracțiune și influența ei asupra limitei de curgere tehnică a unui oțel moale.* St. cerc. șt. tehn. **X**, *3—4*, (1963).
2. J. H. HOLLOMON, *The Mechanical ecuation of state.* Trans. AIME, **171**, 535 (1947).
3. E. I. DORN, *Mechanical behavior of materials at elevated temperatures.* Mc Graw-Hill Book, New York, 1961.
4. G. V. SMITH, *Properties of metals at elevated temperatures*, Mc Graw-Hill Book, New York, 1950.

CONTRIBUŢII LA STUDIUL FLOTAŢIEI MINEREURILOR FOARTE FINE CU AER DEGAJAT DIN SOLUŢIE[1])

DE

I. HUBER PANU
MEMBRU CORESPONDENT AL ACADEMIEI R.P.R.
C. PANDELESCU şi A. PROTOPOPESCU

Una din dificultăţile importante întîlnite la valorificarea multor zăcăminte de minerale utile se datoreşte asociaţiei foarte intime sub care se prezintă componenţii minerali în minereurile respective. Asemenea minereuri, pe lîngă că reclamă o măcinare foarte fină şi deci costisitoare, dau la flotaţie rezultate cu atît mai puţin satisfăcătoare, cu cît fineţea asociaţiei minerale este mai înaintată.

Una din principalele cauze ale flotaţiei dificile a particulelor minerale foarte fine este probabilitatea redusă de ciocnire a unor asemenea particule cu bulele de aer. De asemenea, flotaţia particulelor foarte fine necesită o suprafaţă mare de separaţie aer-lichid, impusă de suprafaţa specifică ridicată a acestor particule. În plus este necesară realizarea unui înalt grad de dispersie a fazei gazoase, reclamată de dimensiunile foarte mici ale particulelor minerale. Cum în cazul procedeului obişnuit de flotaţie, prin condiţiile de aeraţie a tulburelii ce sînt create în maşina de flotaţie, posibilitatea asigurării existenţei şi rapidei înnoiri a unei suprafeţe mari de bule de aer şi de creare a bulelor suficient de mici este limitată, durata de flotaţie a particulelor foarte fine este apreciabil mai mare decît duratele întîlnite în mod obişnuit în flotaţie, iar extracţiile de substanţe utile realizate sînt apreciabil inferioare celor corespunzătoare particulelor de dimensiuni obişnuite.

Cercetări efectuate de Klassen [1], [2], [3] au pus în evidenţă posibilitatea realizării în condiţii avantajoase a flotaţiei particulelor foarte fine cu aer degajat din soluţie. Cercetări făcute de H. G. Smith, G. Abbot şi A. Frangiskos [4] au privit posibilitatea flotării cărbunilor cu aer degajat din soluţie.

---

[1]) Publicat în „Rev. Roum. des Sci. Techn.". Série de métallurgie, 1964, nr. 2.

St. cerc. metalurg. tom. 9, nr. 2, p. 309—334 Bucureşti, 1964

Degajarea aerului dizolvat într-o soluţie poate fi realizată fie în condiţiile unei presiuni scăzute (procedeul cu vacuum), fie saturînd soluţia cu aer prin aplicarea unei presiuni ridicate, care se reduce apoi pînă la cea atmosferică (procedeul prin compresiune).

Procesul de degajare a gazelor dizolvate într-o soluţie prezintă particularităţi care indică posibilitatea utilizării lui la realizarea în condiţii avantajoase a flotaţiei minereurilor foarte fine, între care menţionăm: obţinerea unei suprafeţe de bule de aer cu mult superioare aceleia care se realizează în mod obişnuit în flotaţie; obţinerea de bule de dimensiuni sensibil mai mici decît în flotaţia obişnuită; apariţia bulelor de aer în timpul procesului de degajare direct pe suprafaţa particulelor minerale şi cu atît mai intens cu cît această suprafaţă este mai hidrofobă.

În cele ce urmează se stabilesc unele relaţii privitoare la desfăşurarea procesului de flotaţie cu aer degajat din soluţie şi se verifică pe cale experimentală aceste relaţii. Folosind atît relaţiile stabilite, cît şi rezultatele experimentale, se determină influenţa mai multor factori ce intervin în procesul de flotaţie cu aer degajat din soluţie. Alte experienţe urmăresc să determine rezultatele ce se obţin la flotaţia mai multor clase de particule fine cu aer degajat din soluţie în comparaţie cu rezultatele ce se obţin la flotaţia în condiţii obişnuite a aceloraşi clase de particule.

CONSIDERAŢII TEORETICE

În procesul de flotaţie cu degajarea aerului din soluţie se realizează o soluţie suprasaturată cu aer prin producerea unei căderi de presiune. Fie $p_1 - p_2$ această cădere de presiune. Printr-o agitare prealabilă destul de puternică şi îndelungată a tulburelii minerale, se realizează o saturare a apei cu aer dizolvat, corespunzătoare presiunii iniţiale p_1.

Avînd în vedere conţinutul foarte mic al aerului în alte gaze în afară de azot şi oxigen, spre simplificare, în cele ce urmează, s-a ţinut seama numai de aceşti doi componenţi ai aerului.

Notînd cu c_{2N} şi c_{2N} concentraţia apei în azot dizolvat corespunzătoare presiunilor p_1 şi p_2 ale aerului şi cu c_{10} şi c_{20} concentraţia apei în oxigen corespunzătoare aceloraşi presiuni ale aerului, pe baza legii lui Henry, în condiţii de temperatură constantă, vom putea scrie:

$$c_{1N} - c_{2N} = \beta_N v_N (p_1 - p_2) \tag{1}$$

şi

$$c_{10} - c_{20} = \beta_0 v_0 (p_1 - p_2), \tag{2}$$

în care β_N şi β_0 sînt constantele din legea lui Henry corespunzătoare azotului şi oxigenului, iar v_N şi v_0 sînt volumele medii pe care le ocupă aceste gaze ca componenţi ai aerului.

Datorită suprasaturaţiei se produce degajarea gazelor din soluţie. În condiţiile din flotaţie, unde în apă se găsesc mai multe faze solide hidrofobe, degajarea de gaz se face de preferinţă pe suprafeţele solide hidrofobe. Această afirmaţie se poate justifica teoretic. Lucrul necesar W_l formării în faza lichidă a unei bule este egal cu lucrul necesar creării suprafeţei

separație a fazelor lichid-gaz, la care se adaugă lucrul necesar dislocării unei cavități egale cu volumul bulei și lucrul de umplere a acestui volum cu vapori, adică

$$W_l = 4\pi r^2 \sigma_{lg} + \frac{4}{3}\pi r^3 (p_b - p_v), \tag{3}$$

unde r este raza bulei, σ_{lg} tensiunea superficială lichid-gaz, p_b presiunea în interiorul bulei și p_v tensiunea vaporilor de lichid.

Lucrul necesar W_s apariției unei bule de aer pe o suprafață solidă, a cărei hidrofobie este exprimată printr-un unghi de contact θ, este dat [5] de relația:

$$W_s = 2\pi r^2 \sigma_{lg} (1 + \cos\theta) + \pi r^2 \sin^2\theta (\sigma_{sg} - \sigma_{sl}) + \\ + \frac{\pi r^3 p_b}{3} (2 + 3\cos\theta - \cos^2\theta), \tag{4}$$

unde σ_{sg} și σ_{sl} sînt tensiunile la suprafața de separație solid-gaz, respectiv solid-lichid. Compararea valorilor date de formulele (3) și (4) duce la concluzia [5] că cu cît suprafața solidă este mai hidrofobă (unghiul de contact θ mai mare), cu atît apariția bulei pe suprafața solidă este mai probabilă decît apariția ei în interiorul fazei lichide. De altfel, experiențele făcute de V. I. Klassen [3] au confirmat că cu cît suprafața solidă este mai hidrofobă, cu atît se formează pe ea mai repede un număr mai mare de bule de aer cu un diametru mai mare.

Să examinăm din punct de vedere cinetic procesul de degajare a bulelor din soluție. Fie c_N și c_0 concentrația azotului și oxigenului din aerul dizolvat în apă la timpul t socotit cu începere din momentul producerii suprasaturației, respectiv producerii căderii de presiune $p_1 - p_2$. Vom presupune că rămîn constante temperatura tulburelii, intensitatea ei de agitare, concentrația fazei solide și hidrofobia acesteia. În aceste condiții, variația dc a concentrației unui gaz dizolvat în apă este proporțională cu gradul de suprasaturație a apei în momentul considerat, adică putem scrie pentru azot:

$$dc_N = -a (c_N - c_{2N})\, dt \tag{5}$$

și analog pentru oxigen:

$$dc_0 = -a (c_0 - c_{20})\, dt, \tag{6}$$

unde a este un coeficient care depinde de intensitatea de agitare a tulburelii, de prezența fazei solide și de viteza de difuziune, care diferă puțin la azot și oxigen datorită greutăților lor moleculare apropiate. De aceea vom admite aceeași valoare pentru a în ambele ecuații (5) și (6). Prin integrarea ecuațiilor precedente între limitele $0 - t$, respectiv $c_1 - c$, obținem:

$$\frac{c_N - c_{2N}}{c_{1N} - c_{2N}} = e^{-at}, \tag{7}$$

$$\frac{c_0 - c_{20}}{c_{10} - c_{20}} = e^{-at}. \tag{8}$$

Ținînd seama de relațiile (1) și (2), deducem:

$$c_N = c_{2N} + \beta_N v_N (p_1 - p_2) e^{-at}, \tag{9}$$

$$c_0 = c_{20} + \beta_0 v_0 (p_1 - p_2) e^{-at}. \tag{10}$$

Viteza w_a de degajare a aerului din soluție (în N cm³/cm³ apă și secundă) este:

$$w_a = -\left(\frac{dc_N}{dt} + \frac{dc_0}{dt}\right) = \beta_N v_N + \beta_0 v_0 (p_1 - p_2)\, a\, e^{-at} \tag{11}$$

sau

$$w_a = K_a (p_1 - p_2)\, a\, e^{-at}, \tag{12}$$

unde K_a este o constantă pozitivă:

$$K_a = \beta_N v_N + \beta_0 v_0. \tag{13}$$

Experiențele de flotație cu aer degajat din soluție s-au executat în condiții de flotație continuă, folosind o celulă de flotație de laborator. Aceste condiții de lucru corespund cu cele ce au loc în prima celulă de flotație a unei instalații industriale. Vom stabili pe cale teoretică o relație care să exprime extracția de substanță utilă ce se realizează în aceste condiții de flotație. În acest scop facem notațiile următoare:

V_c — volumul ocupat de tulbureală în celula de flotație, în cm³;
$\varkappa$ — raportul dintre volumul de apă și cel de tulbureală în celula de flotație;
q_1 — debitul de tulbureală cu care se alimentează celula, în cm³;
t_1 — timpul mediu de ședere a tulburelii în celula de flotație, în secunde;
S_1 — suprafața, în cm², a particulelor de mineral util dintr-o clasă granulometrică avînd diametru mediu $\varkappa$ care au flotat în celula considerată în timpul t_1;
s — suprafața particulelor de mineral util flotabile din clasa de diametru mediu $\varkappa$ care se găsește în unitatea de volum a tulburelii de alimentare a celulei considerate, în cm²/cm³.

În practica flotației, adeseori o parte din substanța utilă, din materialul tratat, se găsește sub formă de grăunți neflotabili din diferite cauze (dezasociere incompletă a substanței utile, puternica alterare a suprafeței unor particule etc.). Pentru a ține seama de această situație, vom nota cu s', în cm²/cm³, suprafața particulelor de substanță utilă, corespunzătoare conținutului acestei substanțe în clasa granulometrică de diametru mediu x, care se găsește în unitatea de volum a tulburelii de alimentare. Raportul

$$\psi = \frac{s}{s'} \tag{14}$$

este o caracteristică a materialului tratat, importantă pentru rezultatele ce se pot obține la flotația lui.

Presupunem că, în timpul flotației, temperatura, presiunea și condițiile de agitare a tulburelii rămîn constante.

Pentru ca o particulă să floteze, trebuie ca ea să fie suficient de hidrofobă astfel ca pe suprafața ei să se precipite din aerul dizolvat în tulbureală o cantitate suficientă pentru a forma una sau mai multe bule de aer care să asigure ridicarea particulei în spumă și colectarea ei în concentrat.

În celulele de flotație agitarea fiind puternică, vom admite că concentrația medie a tulburelii în particule de substanță utilă în fiecare celulă de flotație este egală cu concentrația medie a tulburelii care părăsește celula respectivă. În prima celulă, concentrația medie de substanță utilă sub formă de particule flotabile din clasa granulometrică de diametru mediu x, exprimată prin suprafața particulelor respective, este : $\left(s - \frac{S_1}{V_c}\right)$ cm^2/cm^3. În aceeași celulă, cantitatea de aer degajată din soluție în timpul t_1 sub acțiunea căderii de presiune $p_1 - p_2$ produsă în momentul $t = 0$, care coincide cu începutul flotației, raportată la cm^3 de apă (Ncm^3/cm^3) este, dacă ținem seama de relația (12),

$$\int_0^{t_1} w_a \, dt = K_a (p_1 - p_2) a \int_0^{t_1} e^{-at} \, dt,$$

adică

$$\int_0^{t_1} w_a \, dt = K_a (p_1 - p_2)(1 - e^{-at_1}). \tag{15}$$

Ținînd seama că volumul de apă reprezintă o proporție $\varkappa$ din volumul de tulbureală, cantitatea de aer în Ncm^3 degajată din soluție raportată la cm^3 de tulbureală este dată de membrul 2 al relației (15), multiplicat cu coeficientul $\varkappa$.

Notăm cu φ proporția din cantitatea de aer degajată din soluție care se fixează la suprafața particulelor de substanță utilă din clasa granulometrică considerată. Mărimea φ este o funcție de proprietățile superficiale ale substanței utile determinante pentru formarea bulelor de aer pe suprafața particulelor de substanță utilă. Prin acțiunea unui regim potrivit de reactivi se reușește să se mărească valoarea acestui factor. Valoarea lui φ crește o dată cu creșterea unghiului de contact θ, adică cu hidrofobia mineralului respectiv.

Suprafața S_1 a particulelor de mineral util din clasa granulometrică considerată care flotează în prima celulă în timpul t_1 este proporțională cu concentrația particulelor respective și cu cantitatea de aer degajată din soluție care se fixează pe suprafața acestor particule, adică putem scrie :

$$S_1 = k\varphi\varkappa K_a (p_1 - p_2)(1 - e^{-at_1})\left(s - \frac{S_1}{V_c}\right)V_c, \tag{16}$$

unde k este un coeficient de proporționalitate. Facem notația :

$$K = k\varphi\varkappa K_2 (p_1 - p_a). \tag{17}$$

Vom admite că factorul φ are aceeaşi valoare pentru toate particulele flotabile de mineral util din clasa granulometrică considerată. În aceste condiţii, K este o constantă. Din relaţiile (16) şi (17) deducem :

$$S_1 = \frac{K s V_c (1 - e^{-at_1})}{1 + K (1 - e^{-at_1})}. \tag{18}$$

Extracţia m_1 de substanţă utilă pentru o clasă granulometrică de diametru mediu x realizată în celula considerată este

$$m_1 = \frac{S_1}{s' V_c}$$

sau, ţinînd seama de relaţia (14),

$$m_1 = \psi \frac{S_1}{s V_c}. \tag{19}$$

Din relaţiile (18) şi (19) deducem :

$$m_1 = \psi \frac{K (1 - e^{-at_1})}{1 + K (1 - e^{-at_1})}, \tag{20}$$

adică o ecuaţie cu trei constante ψ, K şi a, a căror semnificaţii au fost arătate mai înainte. Valoarea constantei K poate servi ca un criteriu pentru aprecierea flotaţiei cu degajare a aerului din soluţie. Cu cît valoarea acestei constante este mai mare, cu atît flotaţia mineralului respectiv se desfăşoară cu o viteză mai mare. De altfel, din relaţia (20) se vede că extracţia m_1 de substanţă utilă creşte cu creşterea lui K. Din relaţia (17) se vede că K are o valoare cu atît mai mare cu cît φ este mai mare, adică cu cît — ca rezultat al acţiunii reactivilor — hidrofobia şi celelalte proprietăţi superficiale ale mineralului considerat asigură o fixare cît mai pronunţat preferenţială, la suprafaţa particulelor respective, a aerului degajat din soluţie. Din aceeaşi relaţie se vede că cu creşterea căderii de presiune $p_1 - p_2$ constanta K creşte şi deci viteza de flotaţie se măreşte. De asemenea creşterea lui $\varkappa$, adică a raportului apă : solid, contribuie într-o oarecare măsură la creşterea vitezei de flotaţie. Observăm însă că valorile lui $p_1 - p_2$ şi $\varkappa$ nu trebuie să depăşească fiecare în parte anumite limite, căci atunci se creează condiţii dezavantajoase fie pentru desfăşurarea flotaţiei, fie pentru acţiunea altor factori ce influenţează flotaţia. De exemplu, o cădere de presiune $p_1 - p_2$ mai mare decît o anumită limită poate da loc, printr-o degajare foarte puternică de aer, la o stare de agitare prea intensă, defavorabilă formării şi separării coloanei de spumă la suprafaţa celulei de flotaţie.

Din relaţia (20) rezultă că extracţia de substanţă utilă m_1 creşte cu creşterea lui t_1, adică a duratei de şedere a tulburelii în celulă. Această creştere a lui m_1 este pronunţată pentru valori mici ale lui t_1, devenind neînsemnată pentru valori ale lui t_1 care depăşesc o anumită limită. Aceasta

datorită faptului că exponențiala e^{-x} tinde foarte repede către zero. Dacă ținem seama că, datorită agitării puternice a tulburelii și prezenței fazei solide hidrofobe, constanta a poate avea valori relativ mari, rezultă că exponențiala e^{-at_1} din relația (20) poate fi considerată practic egală cu zero chiar pentru valori ale lui t_1 de ordinul unui minut.

Deci, pentru valori ale lui t_1 care depășesc o limită relativ mică, extracția m_1 realizată rămîne constantă și are valoarea m_{1m}, dată de relația

$$m_{1m} = \psi \frac{K}{1+K}. \tag{21}$$

Aceasta este valoarea maximă a extracției de substanță utilă care se poate obține la flotația continuă cu degajare de aer din soluție într-o singură celulă. Această extracție maximă este cu atît mai mare, cu cît constantele ψ și K sînt mai mari.

În formulele stabilite, diametrul particulelor nu intervine decît în măsura în care factorul φ are, la aceeași substanță minerală utilă, valori diferite la particule cu dimensiuni diferite. Această constatare permite să se tragă concluzia că nu sînt de așteptat diferențe importante în ceea ce privește flotabilitatea particulelor fine comparativ cu particulele mai mari, ceea ce este foarte important pentru realizarea unor rezultate favorabile la flotația minereurilor foarte fine.

La flotația obișnuită (cu aerație mecanică sau pneumatică), ecuațiile privitoare la cinetica procesului [6] cuprind parametri care sînt funcție de mărimea particulelor, din care rezultă că la flotația obișnuită diferitele clase granulometrice flotează diferit și că cele foarte fine dau rezultatele cele mai defavorabile la flotație. Numeroase cercetări [7], [8], [9], [10], [11] privitoare la această problemă au ajuns la concluzia că flotabilitatea scade cu scăderea dimensiunii particulelor și că această scădere este deosebit de pronunțată la particule mai mici de 10 μ.

CERCETĂRI EXPERIMENTALE

Cercetările experimentale au avut ca scop, pe de o parte, a compara rezultatele flotației cu aer degajat din soluție cu cele obținute în condițiile flotației obișnuite și pe de altă parte, a studia influența pe care o are asupra rezultatelor flotației cu aer degajat din soluție principalii factori care intervin: consumul de colector, consumul de spumant, timpul de ședere a tulburelii în celula de flotație, gradul de reducere a presiunii, raportul lichid : solid al tulburelii de flotație. În același timp s-a urmărit verificarea experimentală a ecuațiilor stabilite teoretic.

În cadrul cercetărilor efectuate s-a realizat degajarea bulelor de aer dizolvat în tulbureala de flotație prin aplicarea unei presiuni reduse (procedeul cu vacuum).

Instalația de flotație utilizată constă dintr-o celulă de flotație de laborator cu capacitatea de 0,3 l, adaptată pentru funcționare continuă. Atît alimentarea cu tulbureală de flotație dintr-un vas de condiționare, cît și evacuarea spumei încărcate cu concentrat și a tulburelii sterile se fac în mod continuu, timpul de rămînere a tulburelii în celulă putînd fi variat prin acționarea asupra debitului de alimentare a tulburelii în celulă.

Pentru realizarea flotației în condițiile unei presiuni reduse (flotație cu vacuum), deasupra celulei se fixează în mod etanș un clopot de sticlă sub care se creează vidul necesar, ce se măsoară cu un vacuummetru de control.

Pentru ca înainte de reducerea presiunii tulbureala să aibă un conținut de aer dizolvat cît mai apropiat de cel corespunzător saturației la presiunea atmosferică, ea a fost agitată în vasul de condiționare timp de 60 min. La fiecare experiență s-a notat presiunea atmosferică și temperatura tulburelii.

În cazul flotației cu vacuum, agitatorul celulei a funcționat la un număr redus de rotații, 90 —100 rot/min, rolul său reducîndu-se numai la menținerea tulburelii în stare de suspensie.

În cazul executării — cu aceeași instalație — de experiențe de flotație în condiții obișnuite (la presiunea atmosferică), agitatorul, avînd un rol important la realizarea aerației, a funcționat la o turație de cca. 1 900 rot/min, aerul fiind alimentat în celulă pe la partea inferioară.

În cadrul experiențelor efectuate cu instalația descrisă sînt reproduse condițiile corespunzătoare primei celule de flotație din circuitul unei flotații primare industriale.

Experiențele au fost executate cu amestec sintetic de galenă și cuarț în stare polidispersă, aflat în întregime sub 30 μ, circa 48% fiind mai mic de 10 μ. Amestecul a conținut, în medie, 16,3% Pb.

Regimul de reactivi aplicat în toate experiențele executate a fost cel stabilit ca optim în cadrul unor cercetări anterioare asupra flotației minereurilor foarte fine [10], și anume: flotație fără spumant; consum de colector ridicat, în cazul de față 1 500 g/t xantat etilic de sodiu; raportul lichid : solid = 3,4 : 1.

a) Experiențele comparative de flotație cu aer degajat din soluție și de flotație prin procedeul obișnuit au fost efectuate în aceleași condiții de temperatură, raport lichid : solid, regim de reactivi, timp de condiționare, durată medie de rămînere a tulburelii în celula de flotație.

În ceea ce privește condițiile de lucru specifice procedeului de flotație respectiv, în cazul flotației la presiune atmosferică au fost cele determinate ca optime în cadrul cercetărilor anterioare privind influența aerației asupra flotației minereurilor foarte fine [12], adică: turația rotorului: 1 900 rot/min; debit de aer : 2,5 dm^3/dm^3 min. În cazul flotației cu vacuum s-a lucrat la un vid de 718 mm col. Hg la care, după cum se va arăta mai departe, s-au obținut rezultate optime.

Tabela 1

Produse	Clase granulometrice μ	Flotație la presiunea atmosferică				Flotație cu aer degajat din soluție			
		Greutatea %	Conținutul de metal c %	Extracția de metal m %	Randamentul η %	Greutatea %	Conținutul de metal c %	Extracția de metal m %	Randamentul η %
Concentrat	30—20	28,65	35,80	85,50	66,17	17,82	63,30	92,60	87,04
	20—13	44,0	34,86	84,10	50,79	28,84	57,90	91,60	79,49
	13—10	20,90	50,62	71,10	60,58	20,61	64,01	88,75	82,23
	<10	21,12	46,20	52,00	39,41	28,70	55,70	85,00	71,85
	30— 0	26,90	40,52	67,00	49,39	25,04	58,38	89,60	79,52
Steril	30—20	71,35	2,73	14,50		82,18	1,10	7,40	
	20—13	56,00	5,12	15,90		11,74	2,14	8,40	
	13—10	79,10	5,38	28,90		7,70	2,08	11,25	
	<10	78,88	11,40	48,00		33,58	3,96	15,00	
	30— 0	73,10	7,41	33,00		74,96	2,23	10,40	
Alimentare	30—20	100,00	12,21	100,00		100,00	12,21	100,00	
	20—13	100,00	18,23	100,00		100,00	18,23	100,00	
	13—10	100,00	14,85	100,00		100,00	14,85	100,00	
	<10	100,00	18,75	100,00		100,00	18,75	100,00	
	30— 0	100,00	16,30	100,00		100,00	16,30	100,00	

Rezultatele acestor experiențe sînt prezentate în tabela 1; analizele granulometrice și chimice ale produselor flotației au permis determinarea indicilor flotației pe clase granulometrice.

La compararea rezultatelor s-a avut în vedere și randamentul flotației

$$\eta = \frac{m - v}{100 - \alpha} 100,$$

unde

m este extracția de substanță utilă, %;
v — extracția de concentrat, %;
α — conținutul de mineral util al minereului.

Observăm că prin aplicarea flotaţiei cu aer degajat din soluţie se obţin rezultate apreciabil mai bune decît acelea obţinute în cazul flotaţiei obişnuite, conţinutul şi extracţia de substanţă utilă în concentrat, precum şi randamentul flotaţiei fiind superioare la flotaţia cu vacuum atît în cazul cînd se iau în consideraţie diferitele clase granulometrice, cît şi în cazul luării în considerare a întregului material.

Se constată de asemenea că creşterile apreciabile ale extracţiei de substanţă utilă în concentrat şi randamentul la flotaţia cu vacuum faţă de flotaţia în condiţii obişnuite sînt determinate de creşterea acestor indici cu deosebire la clasa $< 10\ \mu$. Astfel, după cum se vede din tabela 2, extracţia de substanţă utilă în concentrat şi randamentul au crescut la flotaţia cu vacuum faţă de cea obişnuită cu 22,6 şi, respectiv, 30,13%,

Tabela 2

Fracţiunea granulometrică μ	Creşterea indicilor flotaţiei cu aer degajat din soluţie faţă de indicii flotaţiei obişnuite		
	Δc %	Δm %	$\Delta \eta$ %
30—20	27,50	7,10	20,87
20—13	23,04	7,50	28,70
13—10	13,39	17,65	21,65
<10	9,50	33,00	32,44
30 —0	17,86	22,60	30,13

această creştere datorîndu-se mai ales creşterii indicilor respectivi la clasa $< 10\ \mu$, unde extracţia de substanţă utilă a crescut cu 33%, iar randamentul cu 32,44%.

În ceea ce priveşte creşterea cu 17,86% a conţinutului de metal în concentrat la flotaţia cu vacuum faţă de cea obişnuită, observăm că această creştere este mai accentuată la clasele mai mari; astfel, în timp ce la clasele 30 —20 şi 20 —13 μ creşterea este de 27,50 şi, respectiv, 23,04%, la clasele mai fine 13 —10 şi $< 10\ \mu$ ea este de 13,39 şi, respectiv, 9,50%.

La flotaţia obişnuită se constată valori apreciabil mai mici ale extracţiei de substanţă utilă şi randamentului la clasele fine (şi în special la clasa $< 10\ \mu$) în raport cu clasele mai mari; la flotaţia cu vacuum se constată de asemenea valori superioare ale extracţiei de substanţă utilă şi randamentului la clasele mai mari în raport cu cele fine, diferenţele dintre indicii corespunzători claselor mai mari şi cei corespunzători claselor fine fiind însă mult mai mici în cazul flotaţiei cu vacuum faţă de flotaţia obişnuită. Astfel, după cum se vede din tabela 1, la flotaţia obişnuită valorile extracţiei de substanţă utilă şi randamentului sînt la clasa 30 — 20 μ de 85,50 şi, respectiv, 66,17%, iar la clasa $< 10\ \mu$ de 52,00 şi, respectiv, 39,41%, diferenţele fiind de 33,50% la extracţia de substanţă utilă

și de 26,76% la randament. În cazul flotației cu vacuum, valorile aceloraşi indici sînt de 92,60 și, respectiv, 87,04% la clasa 30—20 μ, și 85,00 și, respectiv, 71,85% la clasa < 10 μ, diferențele fiind în acest caz de 7,60% la extracția de substanță utilă și de 15,19% la randament.

Tabela 3

Cantitatea de xantat g/t	Greutatea concentratului %	Conținutul de metal %	Extracția de metal %	Randament η %
1 250	21,70	54,29	72,50	62,60
1 500	26,60	54,07	88,30	76,02
1 834	27,40	52,13	88,00	74,72
2 084	30,10	48,74	89,60	73,41
3 334	30,83	47,46	89,62	72,43

Vid: 718 mm col. Hg.
Presiunea atmosferică : 760 mm col. Hg.
Durata de ședere a tulburelii în celula de flotație : 29,25—29,70 s.
Temperatura : 20°C.

Se poate trage concluzia că prin aplicarea flotației cu vacuum se realizează o îmbunătățire apreciabilă a indicilor flotației, deosebit de accentuată pentru materialul fin (< 10 μ).

Tabela 4

Cantitatea de ulei de pin g/t	Greutatea concentratului %	Conținutul de metal %	Extracția de metal %	Randament η %
—	26,60	54,07	88,30	76,02
20	28,50	51,05	89,10	74,73
40	30,65	48,20	90,85	74,18
60	29,93	47,12	86,60	69,77
80	30,27	46,35	85,00	67,60

Vid : 718 mm col. Hg.
Presiunea atmosferică : 762 mm col. Hg.
Durata de ședere a tulburelii în celula de flotație : 29,11—23,39 s.
Temperatura : 20°C.

b) Pentru a pune în evidență influența consumului de colector, precum și a prezenței spumantului asupra rezultatelor flotației, s-au executat experiențe de flotație cu vacuum, cu menținerea constantă a

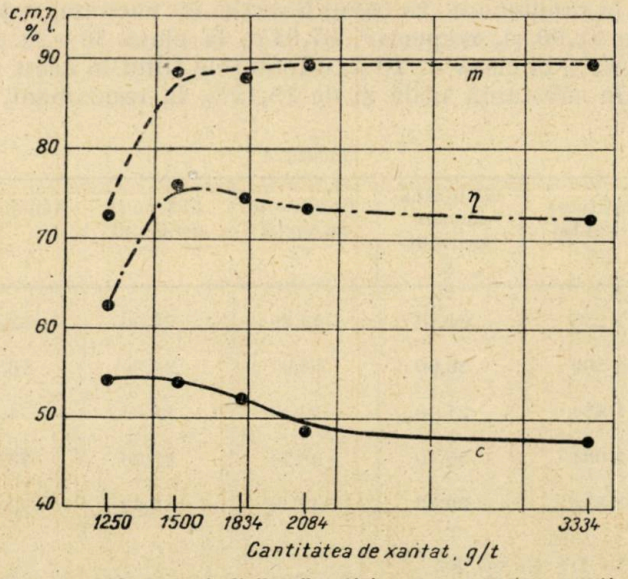


Fig. 1. — Variația indicilor flotației cu vacuum (c — conținutul de metal în concentrate; m — extracția de metal în concentrat; η — randamentul flotației); funcție de consumul de xantat etilic de sodiu.

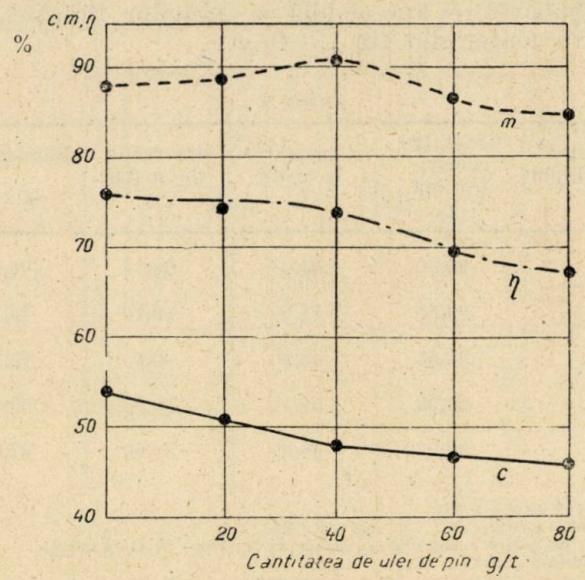


Fig. 2. — Variația indicilor flotației cu vacuum (c — conținutul de metal în concentrat; m — extracția de metal în concentrat; η — randamentul flotației) funcție de consumul de ulei de pin.

tuturor condițiilor de lucru, variind mai întîi consumul de xantat etilic de sodiu și apoi pe cel de ulei de pin. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelele 3 și 4, pe baza cărora s-au trasat curbele din figurile 1 și 2. Examinarea acestora permite a se trage următoarele concluzii :

— Creșterea cantității de colector duce la creșterea extracției de substanță utilă, calitatea concentratului rămînînd practic aceeași pînă la o anumită creștere a cantității de colector, după care, o dată cu creșterea în continuare a cantității de colector, ea se înrăutățește. Din punctul de vedere al randamentului flotației apare un consum optim de colector, căruia îi corespunde randamentul maxim ; observăm că acest consum optim este identic cu cel determinat ca optim în condițiile flotației obișnuite [10].

Rezultă deci că există o anumită cantitate, optimă, de colector, necesară realizării gradului corespunzător de hidrofobie a suprafeței majorității particulelor de substanță minerală utilă prezente în tulbureală, prin aceasta realizîndu-se condițiile de fixare selectivă a bulelor de aer degajate din soluție pe particulele minerale utile în vederea flotării lor.

— Adausul de spumant, ca și în cazul flotației obișnuite, duce la creșterea extracției de substanță utilă, în același timp însă cu scăderea conținutului de metal în concentrat și a randamentului flotației.

Prin adăugarea de spumant se provoacă reducerea selectivității flotației, aceasta datorită reducerii selectivității fixării bulelor de aer pe particulele minerale din cauza cantității lor mari. După cum s-a arătat mai înainte, cantitatea de aer ce se degajă din tulbureală crește cu scăderea tensiunii superficiale la limita de separare lichid-gaz ce se realizează prin adaus de spumant.

c) Au fost executate în continuare experiențe de flotație cu variația duratei de ședere a tulburelii în celula de flotație între 15 și 60 s, toate celelalte condiții de lucru menținîndu-se constante. Aceste experiențe s-au efectuat la trei viduri diferite (718, 531 și 406 mm col. Hg).

Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelele 5, 6 și 7. Din examinarea acestora se constată că la aceeași presiune de lucru extracția de substanță utilă în concentrat crește cu durata de ședere a tulburelii în celulă ; observăm că în domeniul valorilor mici ale duratei de ședere a tulburelii în celulă (sub 30 s) extracția m crește mai repede cu creșterea acestei durate, în timp ce în domeniul valorilor mai mari ale duratei de ședere a tulburelii în celulă (50 —60 s), extracția m crește foarte puțin cu creșterea acestei durate, rămînînd practic constantă.

Pentru verificarea experimentală a ecuației (20) s-au luat în considerare rezultatele experiențelor prezentate mai înainte.

Pe baza datelor experimentale corespunzătoare la două durate de ședere a tulburelii în celula de flotație, s-au determinat, pentru fiecare

serie de experienţe efectuate la aceeaşi presiune, constantele a şi K ale ecuaţiei (20). S-a ţinut seama că pentru condiţiile materialului dezasociat folosit în experienţele executate, $\psi = 1$. Folosind apoi ecuaţia (20), s-au calculat extracţiile m corespunzătoare diferitelor durate de şedere a tulburelii în celulă. Valorile obţinute sînt date, în paralel cu valorile experi-

Tabela 5

Durata de şedere a tulb. în celulă s	Greutatea concentratului %	Conţinut de metal %	Extracţia de metal m %		Diferenţă $m_{exp.} - m_{calc.}$		Randament η %
			experimental	calculat*)		%	
14,48	32,60	41,80	84,08	84,49	+0,41	+0,48	63,33
18,93	31,60	44,60	86,50	86,29	−0,21	−0,24	67,60
23,60	30,86	46,80	87,00	86,94	−0,06	−0,07	70,36
26,08	29,00	49,50	87,80	87,45	−0,35	−0,40	72,53
28,98	27,05	53,76	88,03	88,03	0	0	75,34
30,56	27,15	53,36	88,25	88,08	−0,17	−0,19	75,38
34,02	24,87	57,28	87,80	88,44	+0,64	+0,72	77,54
57,82	25,04	57,82	89,61	89,61	0	0	79,54
59,60	24,31	61,20	90,55	89,63	−0,92	−1,03	81,73

*) Constantele ecuaţiei $a = 0{,}067$, $K = 8{,}78$.
Vid : 718 mm col. Hg.
Presiunea atmosferică : 760 mm col. Hg.
Temperatura : 20°C

mentale, în tabelele 5, 6 şi 7, calculîndu-se şi diferenţele dintre valorile experimentale şi cele date de ecuaţie. Se observă că aceste diferenţe ating maximum 1,82%, ele încadrîndu-se deci în limitele dispersiilor normale ale rezultatelor experienţelor de flotaţie [13].

Tabela 6

Durata de şedere a tulb. în celulă s	Greutatea concentratului %	Conţinut de metal %	Extracţia de metal m %		Diferenţă $m_{exp.} - m_{calc.}$		Randament η %
			experimental	calculat *)		%	
14,45	27,86	47,30	80,37	81,29	+0,92	+1,13	64,77
20,47	27,47	49,66	83,26	83,68	+0,42	+0,50	68,80
28,12	28,60	51,48	85,31	85,20	−0,11	−0,13	72,06
29,40	25,10	56,13	85,35	85,36	+0,01	+0,01	74,47
30,30	24,60	56,96	85,50	85,50	0	0	75,23
41,30	23,85	58,50	85,61	86,17	+0,56	+0,65	76,06
63,46	24,04	59,12	86,62	86,62	0	0	77,19
65,60	23,50	60,50	86,78	86,65	+0,13	+0,15	77,90

*) Constantele ecuaţiei : $a = 0{,}0774$, $K = 6{,}5$.
Vid : 531 mm col. Hg.
Presiunea atmosferică : 760 mm col. Hg.
Temperatura : 20°C.

Tabela 7

Durata de şedere a tulb. în celulă s	Greutatea concentratului %	Conţinut de metal %	Extracţia de metal m %		Diferenţă $m_{exp.} - m_{calc.}$		Randament η %
			experimental	calculat *)		%	
14,29	27,27	45,26	75,75	77,16	+1,41	+1,82	59,71
20,80	27,02	48,15	79,52	79,69	+0,17	+0,21	64,72
27,80	26,02	50,80	81,26	80,88	−0,38	−0,47	68,00
30,56	22,20	59,60	81,20	81,20	0	0	72,71
53,60	21,86	61,62	81,82	81,82	0	0	74,02
56,50	21,59	62,85	82,42	81,94	−0,48	−0,58	75,09
57,67	21,08	63,68	82,53	81,95	−0,58	−0,70	75,64

*) Constantele ecuaţiei : $a = 0{,}0948$, $K = 4{,}56$.
Vid : 406 mm col. Hg.
Presiunea atmosferică : 760 mm col. Hg.
Temperatura : 20°C

Analiza granulometrică şi chimică a produselor obţinute la patru durate diferite de şedere a tulburelii în celula de flotaţie din cadrul experienţelor menţionate anterior a permis determinarea extracţiilor de metal corespunzătoare diferitelor clase granulometrice, care sînt prezentate în tabelele 8, 9 şi 10.

Folosind datele experimentale corespunzătoare la două durate de şedere a tulburelii în celula de flotaţie, s-au determinat pentru fiecare clasă granulometrică constantele a şi K ale ecuaţiei (20), cu care s-au calculat apoi extracţiile m corespunzătoare claselor granulometrice respective pentru celelalte două durate de şedere a tulburelii în celula de flotaţie. Valorile obţinute sînt date paralel cu valorile experimentale în tabelele 8, 9 şi 10. Se vede din acestea că diferenţele dintre valorile experimentale şi cele calculate ating maximum 1,30%, ele încadrîndu-se deci în limitele dispersiilor obişnuite ale rezultatelor experienţelor de flotaţie.

Faţă de cele de mai sus rezultă că, din punctul de vedere al relaţiei dintre extracţia m şi durata de şedere a tulburelii în celula de flotaţie t, ecuaţia (20) este bine verificată de datele experimentale.

d) Luînd constanta K-calculată, după cum s-a văzut mai sus, drept criteriu de apreciere a cineticii flotaţiei cu vacuum — observăm din tabelele 8, 9 şi 10 că valorile acestei constante corespunzătoare claselor mai mari sînt superioare celor corespunzătoare claselor fine, între aceste valori neexistînd însă diferenţe prea mari.

La flotaţia obişnuită a minereurilor foarte fine însă, după cum s-a arătat în cadrul cercetărilor anterioare [10], cu cît este vorba de clase granulometrice de dimensiuni mai fine (pînă la $< 10\ \mu$), cu atît se constată la flotaţia lor valori mai mici ale coeficientului vitezei de flotaţie, diferenţele dintre valorile acestui coeficient corespunzătoare claselor mai mari şi cele corespunzătoare claselor fine fiind apreciabile.

Rezultă deci, aşa cum s-a menţionat mai înainte, că prin aplicarea flotaţiei cu vacuum se realizează o îmbunătăţire substanţială mai ales a flotaţiei claselor fine, la un nivel mult mai apropiat de acela al claselor mai mari, decît în cazul flotaţiei obişnuite.

e) Păstrînd constante timpul de şedere a tulburelii în celula de flotaţie (la cca. 30 s), precum şi celelalte condiţii de lucru menţionate anterior, s-au efectuat experienţe de flotaţie cu vacuum la diferite depresiuni. Rezultatele obţinute sînt prezentate în tabela 11 şi în figura 3. Pe baza acestora se poate trage concluzia că, lucrînd la un vid cuprins între 406 şi 718 mm col. Hg, cu creşterea vidului se produce o mărire a extracţiei de substanţă utilă de la 81,2%, cît a fost în cazul vidului de 406 mm col. Hg, la 88,3%, cît a fost la vidul de 718 mm col. Hg; în acelaşi timp însă are loc o micşorare a conţinutului de metal în concentrat de la 59,60 la, respectiv, 54, 07% Pb. Aceasta se poate explica prin aceea că o dată cu

Tabela 8

Durata de şedere a tulb. în celulă s	Clasa granulometrică, μ																			
	30 — 20				20 — 13				13 — 10				< 10				30 — 0			
	Extr. de metal m %		Diferenţă		Extr. de metal m %		Diferenţă		Extr. de metal m %		Diferenţă		Extr. de metal m %		Diferenţă		Extr. de metal m %		Diferenţă	
	experimental	calculat		%	experimental	calculat		%	experimental	calculat		%	experimental	calculat		%	experimental	calculat		%
14,48	88.00	87,09	−0.91	−1.04	88.00	87.27	−0.73	−0.83	83.20	83.30	+0.10	+0.12	80.25	81.23	+0.98	+1.20	84.08	84.49	+0.41	+0.48
18,93	88.70	88,97	+0.27	+0,30	88.50	88.83	+0.33	+0.37	85.00	85.20	+0.20	+0.23	82.50	82.87	+0.37	+0.44	86.50	86.29	−0.21	−0.24
29,00	91,00				90,50				87,35				84,32				88,30			
58,00	92,60				91,60				88,75				85,00				89,60			
Constantele ecuaţiei a	0,0496				0,0665				0,0670				0,10				0,0670			
Constantele ecuaţiei K	13,25				11,12				8,04				5,67				8,78			

Vid : 718 mm col. Hg.
Presiunea atmosferică : 760 mm col. Hg.
Temperatura : 20°C.

Tabela 9

Durata de şedere a tulb. în celulă s	Clasa granulometrică, μ															
	30 – 20				20 – 13				13 – 10				< 10				30 – 0			
	Extr. de metal m%		Diferenţă		Extr. de metal m%		Diferenţă		Extr. de metal m%		Diferenţă		Extr. de metal m%		Diferenţă		Extr. de metal m%		Diferenţă	
	experimental	calculat		%	experimental	calculat		%	experimental	calculat		%	experimental	calculat		%	experimental	calculat		%
14.45	87.00	87.72	+0.72	+0.82	86.55	87.54	+0.99	+1.13	79.50	79.68	+0.18	+0.22	75.65	76.41	+0.76	+0.99	80.37	81.29	+0.92	+1.13
20.47	89.00	89.11	+0.11	+0.12	88.20	88.46	+0.26	+0.29	82.10	82.33	+0.23	+0.27	79.40	79,50	+0.10	+0,12	83.26	83.68	+0.42	+0.50
30.30	90,00				88.95				84.25				81.80				85.50			
63.46	90.45				89.10				85.60				83,10				86,62			
Constantele ecuaţiei a	0.0966				0.1364				0,0739				0.0782				0.0774			
Constantele ecuaţiei K	9.5				8.17				5.98				4,95				6.5			

Vid: 531 mm col. Hg.
Presiunea atmosferică: 762 mm col. Hg.
Temperatura: 20°C.

Tabela 10

Durata de şedere a tulb. în celulă s		Clasa granulometrică, μ															
		30 — 20				20 — 13				13 — 10				< 10				30 — 0			
		Extr. de metal m%		Diferenţă		Extr. de metal m%		Diferenţă		Extr. de metal m%		Diferenţă		Extr. de metal m%		Diferenţă		Extr. de metal m%		Diferenţă	
		experimental	calculat		%	experimental	calculat		%	experimental	calculat		%	experimental	calculat		%	experimental	calculat		%
14.29		82.85	82.85	0	0	82.20	81.31	−0.89	−1.09	74.45	74.30	−0.15	−0.20	69.65	68.75	−0.90	−1.30	75.75	77.16	+1.41	+1.82
20.80		85.10	84.97	−0.13	−0.15	84.30	84.03	−0.27	−0.32	77.50	77.73	+0.23	+0.29	73.00	72.75	−0.25	−0.34	79.52	79.69	+0.17	+0.21
30.56		86.30				85.50				80.00				75.50				81.20			
53.60		87.00				86.50				81.40				77.70				81.82			
Constantele ecuaţiei	a	0.0883				0.0772				0.0723				0.062				0.0948			
	K	6.74				6.51				4.49				3.62				4.56			

Vid : 406 mm col. Hg.
Presiunea atmosferică : 762 mm col. Hg.
Temperatura : 20°C.

micşorarea vidului are loc o reducere a gradului de suprasaturaţie cu aer a tulburelii, care duce la scăderea cantităţii de aer degajat, selectivitatea fixării bulelor de aer pe particulele minerale utile crescînd în

Tabela 11

Vid mm col. Hg.	Greutatea concentratului %	Conţinutul de metal %	Extracţia de metal %	Randamentul η %
740	27,11	48,37	80,20	65,43
718	26,60	54,07	88,30	76,02
620	25,76	55,23	86,90	75,38
531	24,60	57,11	85,50	75,23
406	22,20	59,60	81,20	72,71
350	18,66	57,20	65,60	57,80

Presiunea atmosferică : 760 mm col. Hg.
Temperatura : 20°C.
Durata de şedere a tulburelii în celula de flotaţie : 29,25 – 30,6 s.

acest fel, o dată însă cu scăderea cantităţii de particule minerale utile extrase în spumă în unitatea de timp.

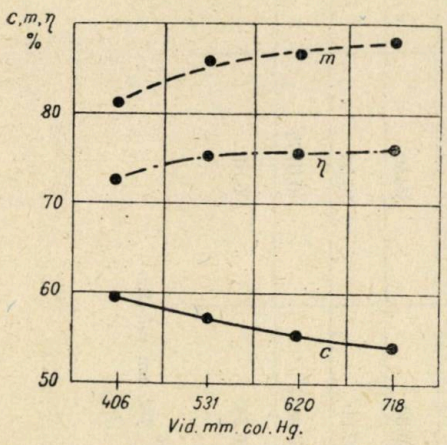


Fig. 3. — Variaţia indicilor flotaţiei cu vacuum (c — conţinut de metal în concentrat; m — extracţie de metal în concentrat, η — randamentul flotaţiei) funcţie de vid.

Luînd în considerare randamentul flotaţiei η, se constată că există un randament maxim ce corespunde vidului de 718 mm col. Hg, în acest caz realizîndu-se o cantitate optimă de aer degajat care asigură selectivitatea corespunzătoare.

Menţionăm că experienţele de flotaţie efectuate la un vid $>$ 718 mm col. Hg au arătat că în aceste condiţii se produce o degajare prea puternică de aer şi, ca urmare, o stare de agitare care creează condiţii defavorabile pentru separarea substanţei utile în spumă. De asemenea experienţele executate la un vid $<$ 406 mm col. Hg au arătat că în asemenea condiţii se produce o degajare de aer insuficientă pentru a face posibilă o separare eficientă.

Ecuaţia (20), stabilită în mod teoretic, arată că extracţia m_1 creşte cu creşterea lui K, care, conform relaţiei (17), creşte cu căderea de presiune $p_1 - p_2$. Pentru verificarea experimentală a ecuaţiei (20) din punctul

de vedere al relației dintre m_1 și căderea de presiune $p_1 - p_2$, s-au executat experiențe de flotație cu vacuum la diferite depresiuni, cu menținerea constantă a tuturor celorlalte condiții de lucru. Produsele flotației au fost analizate granulometric și chimic. Datele obținute au permis a determina pentru fiecare experiență extracțiile de substanță utilă corespunzătoare atît diferitelor clase granulometrice, cît și întregului material. Acestea sînt prezentate în tabelele 12 și 13.

Observînd că pentru experiențele efectuate coeficientul K diferă numai prin depresiunea $p_1 - p_2$, căci ceilalți factori din ecuația lui m_1 (20) (ψ, a și t_1) sînt constanți, și folosind datele experimentale corespunzătoare unei experiențe de flotație efectuate la o anumită presiune, s-au putut calcula pe baza relației (20) extracțiile m pentru diferitele clase granulometrice, precum și pentru întregul material, corespunzătoare celorlalte presiuni. Valorile obținute sînt trecute, în paralel cu valorile experimentale, în tabelele 12 și 13, dîndu-se și diferențele dintre valorile experimentale și cele obținute prin calcul. Observăm că valoarea maximă a acestor diferențe este de 2,08%, ea încadrîndu-se în limitele dispersiilor normale ale rezultatelor experiențelor de flotație.

Rezultă deci că ecuația (20) este bine verificată de datele experimentale în ceea ce privește legătura dintre m_1 și căderea de presiune $p_1 - p_2$.

f) Pentru a determina influența raportului lichid : solid al tulburelii asupra rezultatelor flotației cu aer degajat din soluție, s-au efectuat, menținînd constante toate condițiile de lucru, experiențe cu variația raportului lichid : solid al tulburelii între 2,5 : 1 și 8 : 1.

Rezultatele obținute sînt prezentate în tabela 14. Din aceasta se vede că, cu creșterea raportului lichid : solid de la 2,5 : 1 la 8 : 1, indicii flotației variază foarte puțin, rămînînd practic constanți.

După cum se deduce din ecuația (20) și relația (17), extracția de substanță utilă m crește cu $\varkappa$, adică cu raportul lichid : solid al tulburelii.

$\varkappa$ reprezintă proporția volumului de apă din volumul de tulbureală, adică :

$$\varkappa = \frac{V_a}{V_t} = \frac{V_a \gamma_s}{V_a \gamma_s + G_s},$$

unde

V_a este volumul de apă din tulbureală corespunzător volumului V_t de tulbureală, cm^3 ;

G_s — greutatea solidului din tulbureală corespunzătoare volumului V_t de tulbureală, g ;

γ_s — greutatea specifică a solidului din tulbureală, g/cm^3.

Calculînd valorile lui $\varkappa$ corespunzătoare raporturilor lichid : solid cu care s-a lucrat, prezentate în tabela 14, observăm că ele sînt cuprinse între limite foarte apropiate, 0,883 și 0,960, urmînd deci — conform ecuației (20) — ca și extracțiile m corespunzătoare să prezinte variații mici.

În vederea verificării experimentale a ecuației (20), în ceea ce privește legătura lui m cu $\varkappa$ s-au luat în considerare rezultatele experiențelor cu variația raportului lichid : solid al tulburelii de flotație. Se vede că la

Tabela 12

Vid mm col. Hg	Clasa granulometrică, μ																			
	30 – 20				20 – 13				13 – 10				< 10				30 – 0			
	Extr. de metal m%		Diferenţă		Extr. de metal m%		Diferenţă		Extr. de metal m%		Diferenţă		Extr. de metal m%		Diferenţă		extr. de metal m %		Diferenţă	
	experimental	calculat		%	experimental	calculat		%	experimental	calculat		%	experimental	calculat		%	experimental	calculat		%
718	91.00	91.50	+0.50	+0.54	90.50	90.95	+0.45	+0.49	87.35	87.55	+0.20	+0.23	84.32	84.49	+0.17	+0.20	88.30	88.00	−0.30	−0.34
620	90.68	90.29	−0.39	−0.43	89.33	89.66	+0.33	+0.37	86.10	85.85	−0.25	−0.29	82.35	82.48	+0.13	+0.16	86.90	86.70	−0.20	−0.23
531	90,00	88,83	−1.17	−1.31	88.95	88.13	−0.82	−0.93	84.25	83.87	−0,38	−0.45	81,80	80.13	−1.67	−2.08	85.50	85.00	−0.50	−0.59
406	86.30				85.50				80.00				75.50				81,20			

Presiunea atmosferică : 760 mm col. Hg.
Temperatura : 20°C.
Durata de şedere a tulburelii în celula de flotaţie : 29,26 – 30,56 s.

Tabela 13

Vid mm col. Hg	Clasa granulometrică, μ															
	30 — 20				20 — 13				13 — 10				< 10				30 — 0			
	Extr. de metal m%		Diferență		Extr. de metal m%		Diferență		Extr. de metal m%		Diferență		Extr. de metal m%		Diferență		Extr. de metal m%		Diferență	
	experimental	calculat		%	experimental	calculat		%	experimental	calculat		%	experimental	calculat		%	experimental	calculat		%
718	88.00	89.59	+1.59	+1.77	88.00	88.75	+0.75	+0.84	83.20	83.57	+0.37	+0.44	80.25	80,07	−0.18	−0.22	84.04	84.49	+0.45	+0.53
620	88.00	88.15	+0.15	+0.17	87.00	87.08	+0.08	+0.09	81.84	81.48	−0,36	−0.44	77.20	77.62	+0.42	+0.54	82.69	82.48	−0.21	−0.25
531	87.00	86.43	−0.57	−0.66	86.55	85.38	−1.17	−1.37	79.50	79.45	−0,05	−0.06	75.65	74,81	−0.84	−1.12	80.37	80.13	−0.24	−0.30
406	82.85				82.20				74.45				69.65				75.75			

Presiunea atmosferică : 760 mm col. Hg.
Temperatura : 20°C.
Durata de ședere a tulburelii în celula de flotație : 14,29 − 14,55 s.

aceste experienţe coeficientul K diferă numai prin valoarea lui $\varkappa$, toţi ceilalţi factori fiind constanţi.

Pe baza datelor experimentale corespunzătoare unei experienţe efectuate la un anumit raport lichid : solid, s-au calculat, folosind relaţia

Tabela 14

Raportul lichid : solid	$\varkappa$	Greutatea concentratului %	Conţinut de metal %	Extracţia de metal, m %		Diferenţă $m_{exp.} - m_{calc.}$		Randament η %
				experimental	calculat *)		%	
2,5 : 1	0,883	26,77	53,15	87,30	87,92	+0,62	+0,70	74,56
3,34 : 1	0,910	26,60	54,07	88,30	88,30	0	0	76,00
5 : 1	0,938	26,74	54,05	88,67	88,55	−0,12	−0,13	76,27
6,5 : 1	0,951	27,45	52,85	88,90	88,69	−0,21	−0,23	75,71
8 : 1	0,960	27,60	52,30	88,45	88,78	+0,33	+0,37	74,97

Vid : 718 mm col. Hg.
Presiunea atmosferică : 762 mm col. Hg.
Durata de şedere a tulburelii în celula de flotaţie : 30 s.
Temperatura : 20°C.

(20), extracţiile m corespunzătoare diferitelor raporturi lichid : solid ale tulburelii de flotaţie. Valorile obţinute sînt prezentate, paralel cu cele experimentale, în tabela 15. Se vede că valoarea maximă a diferenţelor dintre valorile experimentale şi cele calculate este de 0,70%, adică în limita dispersiilor obişnuite ale rezultatelor experienţelor de flotaţie. Se vede astfel cum ecuaţia (20) este verificată experimental şi în ceea ce priveşte relaţia dintre m şi $\varkappa$.

CONCLUZII

Consideraţiile teoretice făcute privitoare la flotaţia cu aer degajat din soluţie au condus la stabilirea unor relaţii care exprimă legătura între principalii parametri ai flotaţiei cu aer degajat din soluţie şi extracţia de substanţă utilă în concentrat. Aceste relaţii au fost bine verificate de datele obţinute experimental.

Relaţiile stabilite au permis să se tragă concluzia că, spre deosebire de flotaţia obişnuită (cu agitaţie mecanică sau pneumatică), la care eficacitatea flotaţiei se reduce mult în domeniul particulelor fine, flotaţia cu degajarea aerului din soluţie permite obţinerea de rezultate la flotaţia particulelor fine foarte apropiate de cele realizate cu particule mari. Şi această deducţie teoretică a fost verificată experimental.

Cercetările experimentale, efectuate cu amestec sintetic de galenă și cuarț (100% < 30 μ; ~ 48% < 10 μ), au arătat că prin aplicarea flotației cu aer degajat din soluție se obțin rezultate superioare acelora obținute în cazul flotației obișnuite, realizîndu-se o îmbunătățire apreciabilă a indicilor flotației, deosebit de accentuată pentru materialul fin (< 10 μ); flotația claselor fine de material se face în acest caz la un nivel mult mai apropiat de acela al claselor mai mari decît în cazul flotației obișnuite.

Experiențele de flotație cu vacuum executate au pus în evidență existența unei anumite cantități optime de colector, necesară realizării unui grad corespunzător de hidrofobie a suprafeței particulelor de substanță minerală utilă prezente în tulbureală, în vederea creării condițiilor de fixare selectivă a bulelor de aer degajate din soluție pe aceste particule și deci a flotării lor.

De asemenea s-a constatat că adausul de spumant, provocînd creșterea cantității de aer degajată din soluție, duce la reducerea selectivității fixării bulelor de aer pe particulele fine de minerale, fapt ce are ca rezultat creșterea extracției de substanță utilă, în același timp cu scăderea conținutului de metal în concentrat și a randamentului flotației.

Cercetările experimentale au mai arătat că la flotația cu vacuum extracția de substanță utilă în concentrat crește cu durata de rămînere a tulburelii în celula de flotație, însă numai pînă la anumite valori ale acestei durate (50—60 s) peste care extracția *m* realizată rămîne practic constantă.

Experiențe de flotație sub vacuum efectuate la un vid cuprins între 406 și 718 mm col. Hg au pus în evidență că cu creșterea vidului se produce o mărire a extracției de substanță utilă, în același timp însă cu o ușoară micșorare a conținutului de metal în concentrat. S-a constatat existența unui randament maxim al flotației cu vacuum corespunzător vidului de 718 mm col. Hg.

Experiențele cu variația raportului lichid : solid de la 2,5 : 1 la 8 : 1 au arătat că indicii flotației cu vacuum variază foarte puțin cu creșterea acestui raport, rămînînd practic constanți.

Primită la redacție la 20 mai 1964.

BIBLIOGRAFIE

1. В. И. Классен, Н. Ф. Мещеряков, Докл. Ак. Наук СССР, **121**, *4*, 697—699 (1958).
2. — *Обогащение полезных ископаемых*, Москва, Изд, АН СССР, 1960, 53—59.
3. V. I. Klassen, *International Mineral Processing Congr., Londra*, 1960, Londra, I.M.M., 1960, 309—322.
4. H. G. Smith, J. Abbott, A. Frangiskos, *Second Symp. on Coal Prep.*, Londra, 1957, 329.
5. В. И. Классен, В. А, Мокроусов, *Введение в теорию флотаций*, Москва, Гостехиздат, 1959.

6. I. HUBER PANU, Comunicările Acad. R.P.R., **VI**, *1*, 115—122 (1956).
7. I. HUBER PANU, BUJOR GEORGESCU, Revue Roumaine de Métallurgie, **IV**, *2*, 189—211 (1959).
8. С. И. МИТРОФАНОВ, *Селективная флотация*, Москва, Металлургиздат, 1958.
9. A. M. GAUDIN, *Flotation*, Ed. Mc. Graw-Hill, Hew York, 1957.
10. I HUBER PANU, C. PANDELESCU, Revue Roumaine de Métallurgie, **7**, *2*, 277—305 (1962).
11. H. S. TOMLINSON. M. G. FLEMING, *6-ème Congr. Internt. de la Prép. des Minerais*, Cannes, 1963, Comunic. *38 H*.
12. I. HUBER PANU, C. PANDELESCU, A. PROTOPOPESCU, Revue Roumaine des Sciences Techniques, Série de Métallurgie, Acad. R.P.R., **9**, *1*, 17—38 (1964).
13. P. RAFFINOT, Revue de l'industrie minérale, **42**, *8*, 654—658 (1960).

UNELE APLICAŢII ALE CALCULULUI STATISTIC ÎN FLOTAŢIE

DE

LUIGI DOBRESCU

Flotaţia substanţelor minerale utile este un proces tehnologic care se bazează pe o serie de fenomene fizico-chimice complexe, a căror explicare teoretică prezintă mari dificultăţi. Cu toate că numărul studiilor întreprinse pentru elucidarea fenomenelor ce intervin în flotaţie este impresionant de mare, nu s-a putut stabili pînă în prezent o teorie unitară care să dea o explicare completă a întregului proces.

Încercările făcute de numeroşi cercetători [1], [2], [3], [4], [5], [6], [7], [8] de a folosi legile proceselor cinetice moleculare pentru explicarea desfăşurării în timp a flotaţiei, fără luarea în considerare a tuturor particularităţilor acestui proces, au condus la o rezolvare unilaterală şi uneori chiar eronată a problemei. Deoarece în prezent nu este posibil să se cunoască toţi parametrii care interacţionează simultan în flotaţie, nu se poate elabora pe această bază o relaţie matematică care să reprezinte corect desfăşurarea procesului în timp.

Se poate ajunge însă la o astfel de relaţie dacă se aplică sistemului de flotaţie legile statisticii. Aplicarea acestor legi în studiul flotaţiei este corectă, deoarece sistemul este constituit, după cum se ştie, dintr-un număr enorm de granule, minerale şi bule de aer. Relaţiile obţinute prin această metodă vor fi corecte numai dacă se va ţine seama de caracterul specific al sistemului. În caz contrar, dacă studiul se limitează la un caz particular, aşa cum a procedat Beloglazov [1], se va ajunge la relaţii cu aplicabilitate restrînsă [9].

În desfăşurarea fenomenului de flotaţie trebuie să se admită că întîmplarea joacă un rol însemnat şi că lipsa posibilităţii de a determina exact condiţiile în care decurge în timp flotaţia fiecărei granule individuale trebuie să fie înlocuită cu cunoaşterea condiţiilor medii sau a celor mai probabile. Înlocuirea unor valori exacte a condiţiilor de flotaţie a fiecărei granule prin nişte valori medii aduce o doză de imprecizie, însă

St. cerc. metalurg., tom. 9, nr. 2, p. 335–351, Bucureşti, 1964.

rezultatele globale sînt mult mai precise decît dacă s-ar studia comportarea fiecărei granule în parte ale cărei caracteristici se cunosc aproximativ.

Cauzele care produc fenomenele din flotație sînt în număr mare și în bună parte încă necunoscute, fiecare avînd o anumită contribuție. Schimbări neînsemnate ale acestor cauze produc efecte considerabile. În fenomene de acest gen, rolul întîmplării este fundamental și studiul lor ține de domeniul probabilității.

Din acest motiv, pentru determinarea desfășurării în timp a flotației nu este esențial să se stabilească viteza de desfășurare a procesului, așa cum au procedat adepții teoriei cinetice, ci probabilitatea cu care se produce.

Într-un studiu relativ recent, D. F. Kelsall [10] a arătat avantajele pe care le aduce folosirea unor relații de probabilitate, împrumutate din industria chimică, pentru studiul flotației. El folosește pentru aprecierea flotației următoarele relații:

$$\frac{W}{W_0} = (1 - P)^n$$

sau

$$\log \frac{W}{W_0} = n \log (1 - P),$$

în care W_0 și W sînt greutățile mineralului din alimentare și din tulbureala care iese din ultima celulă, n numărul de celule, iar P probabilitatea medie de flotație care se determină pe cale grafică pe baza rezultatelor obținute în instalație.

Cu ajutorul acestor relații se poate determina pe baza rezultatelor experimentale valoarea probabilității medii de flotație, care în general nu este aceeași pentru fiecare celulă.

În cele ce urmează ne propunem să stabilim prin metode statistice ecuațiile probabilității desfășurării în timp a procesului de flotație, pe care le vom numi *funcțiile flotațiometrice*.

DETERMINAREA FUNCȚIILOR FLOTAȚIOMETRICE

Într-o celulă oarecare, la un moment dat t de la începerea flotației, se găsește o colectivitate de granule care au tendința de a flota în timp în mod diferit. Din punct de vedere statistic, pentru fiecare granulă există doar două posibilități: sau să floteze, sau să rămînă în tulbureală (indiferent dacă tulbureala rămîne în celula respectivă sau trece în celulele următoare).

Probabilitatea ca una din granule, luată la întîmplare, să floteze înainte de trecerea unui timp dt depinde atît de valoarea lui t, cît și de durata totală $t + dt$. Fie $q\ (t, t + dt)$ această probabilitate.

Probabilitatea contrară, pe care s-o notăm cu $p\ (t, t + dt)$, corespunde evenimentului ca această granulă să rămînă în celulă și după trecerea timpului dt.

Deoarece, în general, probabilitatea ca o granulă să floteze într-un interval dt infinit de mic este foarte mică, se poate considera că flotația este, din punct de vedere statistic, un proces stohastic total discontinuu, pentru care sînt valabile relațiile:

$$p\ (t, t + dt) = 1 - \mu\ (t)\ dt, \tag{1}$$

$$q\ (t, t + dt) = \mu\ (t)\ dt. \tag{2}$$

Funcția $\mu\ (t)$, care poate fi definită ca *intensitatea de flotație*, este continuă și crescătoare, deoarece probabilitatea de flotație a unei granule crește cu durata de ședere în celula de flotație.

Fie N_0 numărul total de granule care compune colectivitatea granulelor de minerale ce trebuie flotate, introduse într-o celulă de flotație. După un timp t, în celulă rămîn $N(t)$ granule. Numărul $N(t)$ de granule va depinde de durata t.

Conform situației reale din flotație, funcția $N(t)$ poate fi considerată pentru o celulă continuă și descrescătoare în timp.

Pentru a se ajunge la un număr $N(t + dt)$ plecînd de la $N(t)$, trebuie ca din $N(t)$ să se scadă numărul granulelor care au flotat în intervalul dt. Acest număr variază proporțional cu probabilitatea de flotație și este egal cu $N(t)\mu\ (t)dt$, deci:

$$N(t + dt) = N(t) - N(t)\ \mu(t)dt. \tag{3}$$

Din această relație se poate scoate valoarea intensității de flotație:

$$\mu\,(t)\,dt = \frac{N\,(t) - N\,(t + dt)}{N\,(t)} \tag{4}$$

sau

$$\mu(t) = -\frac{N'\,(t)}{N\,(t)} = -\,[\ln N\,(t)]'. \tag{5}$$

Rezultă că intensitatea de flotație este egală cu derivata funcției ce reprezintă numărul de granule din celulă, luată cu semn schimbat.

Prin integrare se poate deduce ușor valoarea lui $N(t)$ în raport cu $\mu(t)$:

$$\ln N\,(t) = -\int_x^t \mu\,(t)dt \tag{6}$$

sau

$$N(t) = e^{-\int_x^t \mu\,(t)\,dt}. \tag{7}$$

Pentru determinarea valorii limitei inferioare de integrare x se ține seama că pentru $t = 0$ numărul de granule în celulă este egal cu cel inițial $[N(0) = N_0]$, adică:

$$N_0 = e^{-\int_x^0 \mu(t)\,dt}. \tag{8}$$

Deoarece:

$$e^{-\int_x^t \mu(t)dt} = e^{-\int_x^0 \mu(t)dt - \int_0^t \mu(t)dt}, \tag{9}$$

rezultă că

$$N(t) = N_0 e^{-\int_0^t \mu(t)dt}. \tag{10}$$

Prin definiția $\frac{N(t)}{N_0} = p(0, t)$.

Dacă se ține seama de relația (10), rezultă că probabilitatea ca o granulă să rămînă în celulă după trecerea unui timp t de la începerea flotației $[p(0, t)]$ este egală cu:

$$p(0,t) = \frac{N(t)}{N_0} = e^{-\int_0^t \mu(t)dt}. \tag{11}$$

Rezultă imediat că probabilitatea de flotație $q(0, t)$ este egală cu:

$$q(0, t) = 1 - \frac{N(t)}{N_0} = 1 - e^{-\int_0^t \mu(t)dt}. \tag{12}$$

Relația (12) este analogă cu cea dedusă prin considerente cinetice de I. Huber Panu [12] pentru extracția în substanță utilă.

Procesul de flotație se produce industrial, în majoritatea cazurilor, în mașini constituite dintr-un număr mare de celule. De aceea întregul proces de flotație poate fi împărțit, sub acest aspect, într-un număr mare de subprocese discontinue similare, care se produc cu probabilități egale sau diferite.

Probabilitatea ca o granulă să se găsească într-o celulă de ordinul k poate fi considerată ca probabilitatea ca granula să se afle succesiv în fiecare din cele k celule (deoarece este vorba de evenimente independente):

$$p(0, t_k) = p(0, t_1) \cdot p(t_1, t_2) \ldots p(t_{k-1}, t_k), \tag{13}$$

în care $0 - t_1$, $t_1 - t_2$, $t, \ldots, t_{k-1}, t_k$ sînt duratele cît rămîn granulele în fiecare celulă.

Dacă se înlocuiesc valorile lui $p(0, t)$, $p(t_1, t_2) \ldots p(t_{k-1}, t_k)$ în funcție de numărul granulelor rămase în celule, rezultă următoarea egalitate:

$$p(0, t_k) = \frac{N(t_1)}{N_0} \cdot \frac{N(t_2)}{N(t_1)} \cdots \frac{N(t_k)}{N(t_{k-1})} = \frac{N(t_k)}{N_0}. \tag{14}$$

Probabilitatea ca o granulă să floteze în celula k este constituită din două evenimente, și anume probabilitatea ca să rămînă pînă în celula $k - 1$ și probabilitatea ca să floteze în celula k:

$$q(0, t_k) = p(0, t_{k-1}) \cdot q(t_{k-1}, t_k). \tag{15}$$

Deoarece :

$$p(0, t_{k-1}) = \frac{N(t_k - 1)}{N_0} \tag{16}$$

și

$$q(t_{k-1}, t_k) = \frac{N(t_{k-1}) - N(t_k)}{N(t_{k-1})} = 1 - p(t_{k-1}, t_k), \tag{17}$$

rezultă că

$$q(0, t_k) = \frac{N(t_{k-1}) - N(t_k)}{N_0}. \tag{18}$$

Probabilitatea de flotație poate fi exprimată și sub altă formă. Dacă în formula (13) se înlocuiesc valorile lui $p(0, t_1)$, $p(t_1, t_2), \ldots$ cu $1 - q(0, t_1)$, $1 - q(t_1, t_2), \ldots$ se obține :

$$p(0, t_k) = \frac{N(t_k)}{N_0} = [1 - q(0, t_1)]\,[1 - q(t_1, t_2)] \ldots [1 - q(t_{k-1}, t_k)]. \tag{19}$$

Dacă probabilitățile de flotație în diverse celule sînt egale între ele, se obține o formulă simplificată, similară cu cea dată de Kelsall [10] :

$$\frac{N(t_k)}{N_0} = [1 - q(t_k)]^k, \tag{20}$$

în care k este numărul celulelor.

În cazul flotației discontinue se obțin relații similare cu 19 și 20 dacă în loc de numărul celulelor se ia numărul intervalelor de timpi egali în care se împarte întreaga durată de flotație.

În procesele reale de flotație nu se găsesc granule cu caracteristici individuale, ci grupe de granule (de o anumită mărime, capacitate de flotație etc.). Funcțiile deduse anterior pot fi aplicate și la studiul flotației grupelor de granule, adăugînd în acest caz ipoteza că fenomenele care determină flotația grupei sînt independente între ele, adică se admite, prin urmare, că flotația unei granule nu influențează flotația altei granule. Această ipoteză corespunde integral condițiilor reale în care se produce flotația.

La un moment dat, în mașina de flotație se găsește o grupă formată din M granule, care au stat în mașină intervale de timpi diferite (t_1, t_2, t_M). Probabilitatea ca cel puțin una din granule să floteze după trecerea unui timp t, care se notează cu ${}_t q_{t_1, t_2, \ldots, t_M}$, este :

$${}_t q_{t_1, t_2, \ldots, t_M} = 1 - \frac{N(t_1 + t) \cdot N(t_2 + t) \ldots N(t_M + t)}{N(t_1) \cdot N(t_2) \ldots N(t_M)}. \tag{21}$$

Probabilitatea ca toate granulele să floteze după trecerea timpului t este egală cu

$${}_t q_{t_1, t_2, \ldots, t_M} = {}_t q_{t_1} \cdot {}_t q_{t_2} \cdots {}_t q_{t_M}, \tag{22}$$

în care ${}_tq_{t_1}, {}_tq_{t_2}, \ldots, {}_tq_{t_M}$ sînt probabilitățile de flotație, după trecerea timpului t, a granulelor care au stat în celulă respectiv timpul $t_1, t_2, \ldots, t_M$.

Aplicarea relațiilor (21) și (22) sub forma în care sînt date mai sus este imposibilă, deoarece practic nu se pot determina exact valorile $N(t_1)$, $N(t_2), \ldots, N(t_M)$. Această dificultate poate fi evitată dacă se face presupunerea că întreg colectivul de granule a stat în celulă un timp mediu t_x, care este o funcție de $t_1, t_2, \ldots, t_M$. În acest caz probabilitatea ca după trecerea timpului t să floteze cel puțin una din cele M granule este dată de relația:

$$ {}_tq^1_{t_x} = 1 - \left[\frac{N(t_x + t)}{N(t_x)}\right]^M. \tag{23}$$

Probabilitatea ca să floteze întreaga grupă după timpul t este:

$$ {}_tq^1_{t_x} = \left[\frac{N(t_x) - N(t_x + t)}{N(t_x)}\right]^M. \tag{24}$$

Funcția $\dfrac{N(t_x + t)}{N(t_x)}$ fiind necunoscută, valoarea lui ${}_tq_{t_x}$ nu poate fi calculată direct. Cu ajutorul ei se poate însă determina valoarea intensității medii de flotație și a numărului mediu de granule rămase în celula de flotație.

DETERMINAREA FUNCȚIEI INTENSITĂȚII MEDII DE FLOTAȚIE ȘI A NUMĂRULUI MEDIU DE GRANULE NEFLOTATE

Dacă se pleacă de la presupunerea făcută anterior că în locul colectivului constituit din granule ce au stat în mașina de flotație timpi diferiți $(t_1, t_2, \ldots, t_M)$ se poate lua în considerare un colectiv ipotetic format din granule care au stat în celule un timp mediu t_x, care este funcție de $t_1, t_2, \ldots, t_M$, deci $t_x = f(t_1, t_2, \ldots, t_M)$, se poate deduce (din relația 21) că probabilitatea ca să nu floteze nici una din granule după trecerea unui timp t este:

$$ \frac{N(t_1 + t)}{N(t_1)} \cdot \frac{N(t_2 + t)}{N(t_2)}, \ldots, \frac{N(t_M + t)}{N(t_M)} = \left[\frac{N(t_x + t)}{N(t_x)}\right]^M. \tag{25}$$

Dacă se consideră, prin analogie cu teoria lui Quiquet [11], că factorul $\left[\dfrac{N(t_x + t)}{N(t_x)}\right]^M$ este o funcție de timpul t și de o serie de variabile independente (granulometrie, flotabilitate, reactivi etc.), notate respectiv cu $x_1, x_2, \ldots, x_n$, în care n este un număr întreg și mai mic ca M, relația (25) poate fi scrisă sub forma

$$ \frac{N(t_1 + t)}{N(t_1)} \cdot \frac{N(t_2 + t)}{N(t_2)}, \ldots, \frac{N(t_M + t)}{N(t_M)} = F(t; x_1, x_2, \ldots, x_n). \tag{26}$$

Aplicîndu-se logaritmii și apoi derivîndu-se în raport cu t, se obține relația:

$$\frac{N'(t_1+t)}{N(t_1)}+\frac{N'(t_2+t)}{N(t_2)}+\ldots+\frac{N'(t_M+t)}{N(t_M)}=\frac{F'(t;x_1,x_2,\ldots,x_n)}{F(t;x_1,x_2,\ldots,x_n)}. \quad (27)$$

Dacă se ține seama că $\mu(x)=-\frac{N'(x)}{N(x)}$ și se notează

$$-\frac{F'(t;x_1,x_2,\ldots,x_n)}{F(t;x_1,x_2,\ldots,x_n)}=G(t;x_1,x_2,\ldots,x_n),$$

se poate scrie în locul relației (27) egalitatea

$$\mu(t_1+t)+\mu(t_2+t)+\ldots+\mu(t_M+t)=G(t;x_1,x_2,\ldots,x_n). \quad (28)$$

Dacă în relația (28) și în primele sale n derivate în raport cu t se face $t=0$, se obține un sistem $n+1$ ecuații cu M variabile $(t_1,t_2,\ldots,t_M)$, care depind, la rîndul lor, de n variabile $(x_1,x_2,\ldots,x_n)$:

$$\begin{aligned}
&\mu(t_1)+\mu(t_2)+\ldots+\mu(t_M)=G(0;x_1,x_2,\ldots,x_n)\\
&\mu'(t_1)+\mu'(t_2)+\ldots+\mu'(t_M)=G'(0;x_1,x_2,\ldots,x_n)\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
&\mu^{(n)}(t_1)+\mu^{(n)}(t_2)+\ldots+\mu^{(n)}(t_M)=G^{(n)}(0;x_1x_2,\ldots,x_n).
\end{aligned}$$

Determinantul funcțional:

$$D=\begin{vmatrix}
\mu'(t_1) & \mu'(t_2) & \ldots & \mu'(t_{n+1})\\
\mu''(t_1) & \mu''(t_2) & \ldots & \mu''(t_{n+1})\\
\cdot & \cdot & & \cdot\\
\cdot & \cdot & & \cdot\\
\cdot & \cdot & & \cdot\\
\mu^{(n+1)}(t_1) & \mu^{(n+1)}(t_2) & \ldots & \mu^{(n+1)}(t_{n+1})
\end{vmatrix} \quad (29)$$

luat în raport cu $n+1$ variabile oarecare t_i, trebuie să fie nul. Din anularea acestui determinant rezultă însă:

$$a_0\mu'(t_i)+a_1\mu''(t_i)+\ldots+a_n\mu^{n+1}(t_i)=0. \quad (30)$$

Pentru orice grupă de $n+1$ variabile t_i, coeficienții $a_0,a_1,\ldots,a_n$ rămîn aceiași. Într-adevăr, anulînd determinantul de mai sus și dezvoltînd după ultima coloană, rezultă că pentru orice t_{n+1} coeficienții $a_0,a_1,\ldots,a_n$, în afară de un factor constant, sînt aceiași, deoarece se exprimă numai în raport cu $t_1,t_2,\ldots,t_n$. Ecuația diferențială de mai sus se verifică pentru orice t_i și deci se poate scrie:

$$a_0\mu'(t)+a_1\mu''(t)+\ldots+a_n\mu^{(n+1)}(t)=0. \quad (31)$$

Relația 31 reprezintă cea mai generală ecuație a intensității de flotație. Din această ecuație se poate trage următoarea concluzie :

Dacă probabilitatea de a flota după un timp t a unei colectivități de M granule diferite depinde de n factori variabili independenți ($n < m$) în afară de t, intensitatea de flotație trebuie să verifice o ecuație diferențială de ordinul $n + 1$ cu coeficienți constanți.

În cazul în care nu se ia în considerare influența fiecărui factor în parte ce acționează asupra flotației, ci influența globală a tuturor factorilor, ecuația 31 poate fi aproximată cu o ecuație diferențială de ordinul doi, care se poate reduce la una de ordinul întîi :

$$a_0 \mu'(t) + a_1 \mu''(t) = 0. \tag{32}$$

Prin integrarea ecuației 32 se obține :

$$\mu(t) = -\frac{N'(t)}{N(t)} = C_1 e^{\alpha t} + C_2 = C_1 a^t + C_2, \tag{33}$$

în care $a = e^{\alpha}$, C_1 și C_2 sînt constante.

Deoarece la deducerea valorii lui $\mu(t)$ s-a ținut seama numai de valori medii statistice, rezultă că și $N(t)$ reprezintă numărul mediu statistic de granule din tulbureală, indiferent de dimensiunea sau flotabilitatea lor. De aici se poate trage concluzia că ecuația (33) este valabilă și dacă în locul numărului mediu de granule se folosește greutatea lor, $G(t)$. Dacă se face această înlocuire și se integrează din nou, se obține :

$$\ln G(t) = C_3 - C_2 t - \frac{C_1 a^t}{\ln a}, \tag{34}$$

care poate fi scrisă sub forma simplificată în funcție de logaritmii zecimali :

$$\log G(t) = C + Bt + A\, a^t . \tag{35}$$

Coeficienții C, B, A și a se pot determina prin metoda diferențelor finite. În acest scop se aleg patru din rezultatele obținute la intervale de timp egale $G(0)$, $G(t)$, $G(2t)$ și $G(3t)$. Dacă se consideră că $G(0) = 100$, greutatea granulelor rămase în celule după trecerea timpului t este $G(t) = 100 - m(t)$, $m(t)$ fiind extracția în substanță utilă la timpul t (dată în procente).

Sistemele de ecuații pentru determinarea coeficienților sînt :

$$\left.\begin{aligned} f(0) &= \log G(0) = C + A \\ f(t) &= \log G(t) = C + Bt + A\, a^t \\ f(2t) &= \log G(2t) = C + 2Bt + A\, a^{2t} \\ f(3t) &= \log G(3t) = C + 3Bt + A\, a^{3t} \end{aligned}\right\} \quad \text{I}$$

$$\left.\begin{aligned} \Delta(0) &= \log G(t) - \log G(0) = Bt + A\,(a^t - 1) \\ \Delta(1) &= \log G(2t) - \log G(t) = Bt + A a^t\,(a^t - 1) \\ \Delta(2t) &= \log G(3t) - \log G(2t) = Bt + A\, a^{2t}\,(a^t - 1) \end{aligned}\right\} \quad \text{II}$$

$$\left.\begin{aligned}\Delta^2(0) &= \log G(2t) - 2\log G(t) + \log N(0) = A\,(a^t - 1)^2\\ \Delta^2(t) &= \log G(3t) - 2\log G(2t) + \log N(t) = Aa^t\,(a^t - 1)^2\end{aligned}\right\} \quad \text{III}$$

$$\frac{\Delta^2(t)}{\Delta^2(0)} = \frac{\log G(3t) - 2\log G(2t) + \log G(t)}{\log G(2t) - 2\log G(t) + \log G(0)} = a^t\,. \quad \text{IV}$$

Cunoscîndu-se valoarea lui a^t, se determină din sistemul III valoarea lui A, iar apoi din sistemele II și I valorile lui B și C.

Rezultatele mai exacte se obțin dacă în loc de patru rezultate se iau în considerare patru grupe de rezultate [11].

În tabela 1 sînt date rezultatele unor încercări de flotație după Kakovski [9] și funcțiile corespunzătoare ale probabilității de flotație [$\log G(t) = C + Bt + A\,a^t$]. Se poate constata că între valorile experimentale și cele calculate, în general, nu există o diferență mai mare de 0,5 —2%.

Funcția $\log G(t)$, fiind valabilă pe tot intervalul de flotație, poate fi folosită pentru determinarea unei valori medii a probabilității de flotație. Dacă se scade din $\log G(t)$ valoarea lui $\log G(0)$, rezultă :

$$\log G(t) - \log G(0) = A(a^t - 1) + Bt. \quad (36)$$

Pe de altă parte, prin analogie cu relația 20 se poate scrie :

$$\log G(t) - \log G(0) = K \log [1 - q(t)] = A(a^t - 1) + Bt, \quad (37)$$

în care

$q(t)$ este probabilitatea medie de flotație ;

K — numărul celulelor de flotație sau a intervalelor de timpi egali în care se împarte întreaga durată de flotație.

Dacă în locul logaritmilor zecimali se iau logaritmii naturali, relația (37) devine

$$K \ln [1 - q(t)] = 2{,}3\,[A\,(a^t - 1) + Bt]. \quad (38)$$

Probabilitatea de flotație este egală cu

$$q(t) = 1 - \exp\left[2{,}3\,\frac{A(a^t - 1) + Bt}{K}\right]. \quad (39)$$

Probabilitatea de flotație calculată pentru o singură celulă în intervalul t_i și t_j este

$${}_{t_j}q_{t_i} = \ln G(t_j) - \ln G(t_i) = 1 - \exp 2{,}3\ [Aa^{(t_j - t_i)} + B(t_j - t_i)]. \quad (40)$$

Această valoare poate fi folosită pentru calculul probabilității totale de flotație în cazul a K celule $q(t_K)$, care în acest caz este egală cu :

$$q(t_K) = {}_0q_1 \cdot {}_1q_2, \cdots, {}_{K-1}q_K \quad (41)$$

sau

$$\ln q\,(t_k) = \sum_{i=0,\ j=1}^{K-1,\ K} \ln {}_jq_i. \quad (42)$$

Tabela

Nr. încercării	Date	Extracţiile în metal % la diverse durate de										
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2	Experimentale	0	79,7	89,1	93,0	94,6	95,5	96,4	97,0	97,5	97,9	98,3
	Calculate	0	79,3	89,65	93,0	94,6	95,65	96,55	96,97	97,46	97,84	—
4	Experimentale	0	61,4	77,2	82,5	85,1	87,0	88,1	89,0	89,5	90	90,5
	Calculate	0	60,9	76,6	83,2	85,8	87,4	88,4	88,8	—	90	—
15	Experimentale	0	31,0	49,4	60,0	68,2	—	76,5	—	82,0	—	85,5
	Calculate	0	31,4	49,6	60,8	68,2	—	77,2	—	82,5	—	86,3
14	Experimentale	0	20,6	34,3	43,2	49,8	—	59,4	—	64,4	—	68,1
	Calculate	0	19,0	35,0	44,0	49,8	—	59,6	—	64,4	—	69,4
13	Experimentale	0	13,6	22,9	29,5	34,2	—	40,7	—	45,2	—	48,7
	Calculate	0	12,9	22,2	30,9	34,2	—	39,7	—	45,2	—	49,4

Pentru majoritata cazurilor se poate utiliza pentru calculul probabilităţii totale de flotaţie relaţia (38) (sau (37)), care poate fi uşor reprezentată grafic. În abscisă se trec valorile lui K, iar în ordonată valorile corespunzătoare ale funcţiei :

$$A(a^t - 1) + Bt = \log \frac{G(t)}{G(0)}. \quad (43)$$

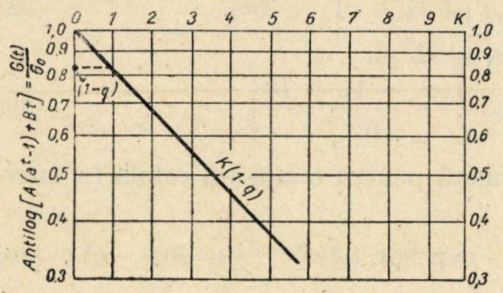


Fig. 1. — Variaţia funcţiei $K\,(1 - q\,(t_K)$ în raport cu K şi $\log \frac{G\,(t)}{G\,(0)}$ în coordonate semilogaritmice.

Dacă ordonata este divizată logaritmic, funcţia $K[1 - q(t_x)]$ variază liniar în funcţie de $\frac{G(t)}{G(0)}$ (fig. 1), deoarece probabilitatea $q(t)$ este constantă pe tot intervalul. Valoarea probabilităţii $q(t)$ se poate determina grafic, citindu-se direct valoarea lui $1 - q(t)$ pe ordonata diagramei din figura 1, corespunzătoare abscisei $K = 1$.

1

flotație (t = min)						Funcția probabilității de flotație
11	12	13	14	15	40	
98,4	—	—	—	—	—	$\log G(t) = 1{,}000 - 0{,}0742\ t + 1{,}000 \times 0{,}408^{t}$
98,47	—	—	—	—	—	
90,8	91,1	91,5	91,3	91,8	—	$\log G(t) = 1{,}134 - 0{,}0150\ t + 0{,}866 \times 0{,}546^{t}$
—	91,0	—	91,7	91,9	—	
—	87,6	—	—	89,4	95,8	$\log G(t) = 1{,}425 - 0{,}0292\ t + 0{,}575 \times 0{,}764^{t}$
—	87,9	—	—	90,3	98,2	
—	70,6	—	—	73,4	85,0	$\log G(t) = 1{,}510 - 0{,}007\ t + 0{,}490 \times 0{,}818^{t}$
—	70,4	—	—	74,3	83,1	
—	50,9	—	—	53,6	68,7	$\log G(t) = 1{,}785 - 0{,}008\ t + 0{,}215 \times 0{,}745^{t}$
—	50,9	—	—	54,5	70,8	

În relația (37), $q(t)$ este probabilitatea medie a întregului material flotat, fapt care permite să se afirme că ea poate fi aplicată fără restricție atît în cazul minereurilor monodisperse, cît și a celor polidisperse.

APLICAȚIILE ÎN PRACTICĂ A FUNCȚIILOR FLOTAȚIOMETRICE

Funcțiile :

$$\mu(t) = B + \ln a\ A\ a^{t} \qquad (33)$$

$$\log G(t) = C + Bt + A\ a^{t} \qquad (35)$$

$$q(t) = 1 - \exp\left[2{,}3\,\frac{A(a^{t} - 1) + Bt}{K}\right] \qquad (39)$$

au aplicații directe în practică, dintre care cele mai importante sînt :

— aprecierea selectivității de flotație ;

— determinarea efectului produs de diverse modificări ale condițiilor de flotație ;

— determinarea efectului produs de funcționarea neregulată a mașinilor sau de utilizarea unor mașini de flotație diferite;

— stabilirea științifică a unei corelații între rezultatele de laborator și cele din practică.

APRECIEREA SELECTIVITĂȚII DE FLOTAȚIE

Flotația unui anumit mineral fiind perfect caracterizată de probabilitatea sa de flotație, rezultă că, în cazul flotației a două minerale diferite X și Y, se poate aprecia selectivitatea prin raportul:

$$S = \frac{q_X}{q_Y}, \tag{40}$$

în care q_X și q_Y sînt probabilitățile de flotație a celor două minerale (pe tot intervalul de flotație sau pe anumite intervale dacă se cere).

În unele cazuri este mai comod să se aprecieze selectivitatea de flotație prin raportul:

$$S' = \frac{1 - q_X}{1 - q_Y}. \tag{41}$$

Valorile probabilităților de flotație se pot determina analitic, folosindu-se una din formulele (37), (38) și (39), sau grafic, după metoda indicată mai sus (fig. 1).

Pentru determinarea analitică a selectivității de flotație este necesar să se facă încercări sistematice pentru stabilirea tuturor elementelor pentru calcule.

Metoda prezintă din acest punct de vedere unele dificultăți, însă rezultatele sînt precise, deoarece, așa cum s-a arătat, valoarea probabilității de flotație, fiind determinată statistic nu este influențată de flotabilitatea diferită a diverselor granule ale aceluiași mineral.

Pentru determinări tehnologice de mai mică precizie se poate utiliza metoda grafică.

În acest scop se pleacă de la relația:

$$\log \frac{G(t)}{G(0)} = \log \frac{1 - m(t)}{1 - m(0)} = K \log [1 - q(t)], \tag{42}$$

în care $m(t)$ și $m(0)$ sînt extracțiile de mineral util la timpul t (sau într-o celulă K_t corespunzătoare) și la pornirea flotației ($t = 0$).

Relația (48) se reprezintă în coordonate semilogaritmice, așa cum s-a indicat în figura 1.

Pentru exemplificarea metodei, să presupunem că un minereu este constituit din două minerale: unul care flotează ușor (X) și altul care flotează mai greu (Y).

Dacă flotația ambelor minerale începe din prima celulă și se termină în celula K, în diagramă se vor obține, dacă se consideră greutatea inițială a ambelor minerale egală cu 100 două drepte care trec prin originea axelor

diagramei și au înclinări în funcție de probabilitățile de flotație (fig. 2). Cu cît mineralul flotează mai ușor, cu atît înclinarea dreptelor $K\,(1 - q)$ față de axa absciselor este mai mare.

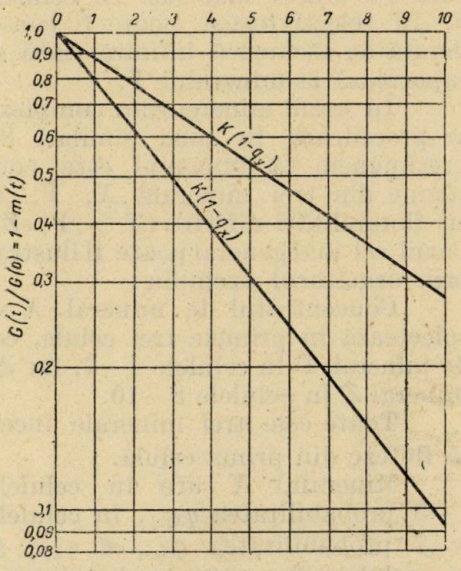


Fig. 2. — Exemplu de diagramă pentru determinarea selectivității de flotație în cazul a două minerale care flotează în același interval de timp.

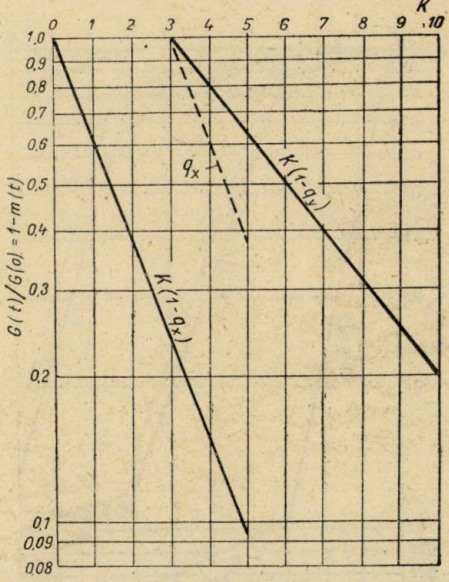


Fig. 3. — Exemplu de diagramă pentru determinarea selectivității de flotație în cazul a două minerale a căror probabilități medii de flotație variază în timp.

Deoarece pentru diverse valori ale lui K raportul $S' = \frac{1 - q_X}{1 - q_Y}$ este constant, valoarea sa poate fi determiată dacă se citește direct pe ordoată valorile rapoartelor $G(t)/G(0)$ corespunzătoare unui anumit K și apoi se face împărțirea lor. Dacă se dorește să se calculeze raportul $S = \frac{q_X}{q_Y}$, se vor determina întîi valorile lui $1 - q_X$ și $1 - q_Y$ corespunzătoare lui $K = 1$ și apoi se scad aceste valori din 1 și rezultatele se împart între ele.

Dacă probabilitățile de flotație a mineralelor variază în cursul flotației se va ține seama de aceasta la reprezentarea grafică.

Să presupunem că flotația mineralului X începe în prima celulă și se continuă cu probabilitate constantă pînă în celula a cincea, cînd încetează, iar flotația mineralului Y începe în celula treia cu o probabilitate de flotație mai mică decît a lui X (q_Y q_X) și se continuă cu această probabilitate pînă în celula a zecea. Reprezentarea grafică în acest caz va fi aceea din figura 3.

În celulele 1 —3 selectivitatea de flotație este infinită, în timp ce în celulele 3 —5 ea este dată de raportul S', care se determină trasînd prin punctul $K = 3$ de pe abscisă o paralelă la dreapta $K(1 - q_X)$ și apoi procedînd pentru perechea de drepte ce trece prin punctul K așa cum s-a arătat mai sus. În celulele 5 —10 selectivitatea poate fi considerată de asemenea infinită dacă se raportează la mineralul Y.

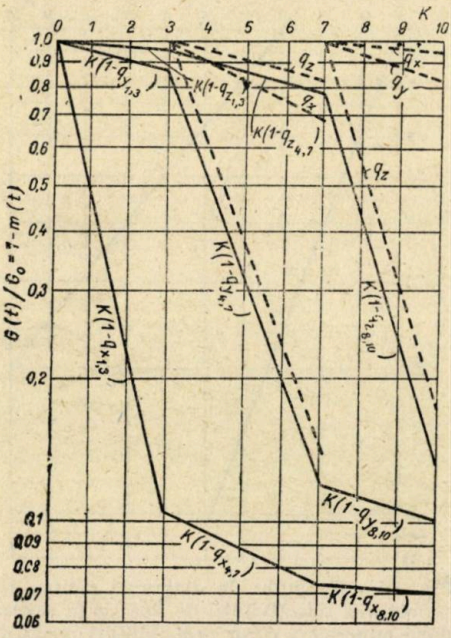


Fig. 4. — Exemplu de diagramă pentru determinarea selectivității de flotație în cazul unui minereu complex.

În cazul minereurilor complexe se procedează în mod similar. Să presupunem că minereul este constituit din trei minerale X, Y, Z, cu flotabilități diferite ($X > Y > Z$). Cazul cel mai general poate fi ilustrat prin următorul exemplu :

Concentratul de mineral X se colectează în primele trei celule, cel de mineral Y în celulele 4 —7, iar de mineral Z în celulele 8 —10.

Toate cele trei minerale încep să floteze din prima celulă.

Mineralul X are în celulele 1 —3 probabilitatea $q_{X_{1,3}}$, în celulele 4 —7 probabilitatea $q_{X_{4,7}} \ll q_{X_{1,3}}$ și în celulele 8 — 10 probabilitatea $q_{X_{8,10}} < q_{X_{4,7}} \ll q_{X_{1,3}}$.

Probabilitățile de flotație a celorlalte două minerale sînt în cele trei grupe de celule respective :

$$q_{Y_{1,3}} \ll q_{Y_{4,7}} \gg q_{Y_{8,10}} \text{ și } q_{Z_{1,3}} < q_{Z_{4,7}} \ll q_{Z_{8,10}}.$$

Reprezentarea grafică în acest caz este cea indicată în figura 4.

Selectivitatea de flotație se determină pentru fiecare mineral în parte la fel ca în cazul precedent.

DETERMINAREA EFECTULUI PRODUS DE MODIFICAREA CONDIȚIILOR DE FLOTAȚIE

Dacă se modifică diversele condiții de flotație, se va modifica ecuația probabilității de flotație și, prin urmare, curbele probabilității de flotație. Pentru determinarea efectului produs de modificările condițiilor de flotație se stabilesc întîi curbele probabilității de flotație după sistemul arătat și apoi se calculează indicii de selectivitate pentru fiecare din condițiile de lucru :

$$S'_1 = \frac{1 - q_{X_1}}{1 - q_{Y_1}}, \quad S'_2 = \frac{1 - q_{X_2}}{1 - q_{Y_2}}, \quad S'_3 = \frac{1 - q_{X_3}}{1 - q_{Y_3}} \ldots . \tag{43}$$

Prin comparația indicilor de selectivitate se pot stabili condițiile optime de flotație.

DETERMINAREA EFECTULUI PRODUS DE FUNCȚIONAREA NEREGULATĂ A MAȘINILOR DE FLOTAȚIE SAU DE UTILIZAREA UNOR MAȘINI DEFECTE

Probablitatea de flotație a unui mineral depinde de natura suprafeței (tensiunea superficială a mineralului și a soluției apoase, numărul și mărimea granulelor etc.), precum și de modul cum se produce agitarea și aerația, deci de modul cum funcționează mașina. Se poate admite deci că probabilitatea de flotație a unui mineral X este produsul a doi factori independenți :

$$q_X = q_M \cdot q_\alpha , \tag{44}$$

în care q_M este un factor ce depinde de construcția și de funcționarea mașinii, iar q_α un factor ce depinde de natura mineralului și de condițiile fizico-chimice de lucru.

Cînd mașina de flotație funcționează defectuos sau se folosesc mașini diferite, se vor obține valori diferite pentru q_X, deoarece factorul q_M variază

$$\begin{aligned} q_{X_1} &= q_{M_1}\, q_\alpha , \\ q_{X_2} &= q_{M_2}\, q_\alpha . \end{aligned} \tag{45}$$

Dacă se face raportul dintre probablitățile de flotație q_{X_1} și q_{X_2} se poate aprecia modul de funcționare al mașinilor printr-un factor de probabilitate mecanică P :

$$\frac{q_{X_1}}{q_{X_2}} = \frac{q_{M_1}}{q_{M_2}} = P. \tag{46}$$

STABILIREA UNEI CORELAȚII ÎNTRE REZULTATELE DE LABORATOR ȘI CELE DIN INSTALAȚIILE INDUSTRIALE

Cînd se flotează un minereu constituit din două minerale X și Y în laborator și într-o instalație industrială, se vor obține următoarele relații :

În laborator	*În uzină*
$q_x = q_{M_1}\, q_\alpha$	$q_X = q_{M_i}\, q_\alpha$
$q_y = q_{M_1}\, q_\beta$	$q_Y = q_{M_i}\, q_\beta$

(47)

Rezultă că :

$$\frac{q_{M_1}}{q_{M_i}} = \frac{q_x}{q_X} \text{ și } \frac{q_{M_1}}{q_{M_i}} = \frac{q_y}{q_Y} . \tag{48}$$

Dacă se va flota în laborator un alt minereu ce conține componenții Z și W, probabilitățile de flotație vor fi :

$$q_z = q_{M_1} \cdot q_Y \quad \text{și} \quad q_w = q_{M_1}\, q_\delta . \tag{49}$$

Probabilităţile de flotaţie în instalaţia industrială a acestui minereu, care sînt necunoscute, pot fi calculate cu relaţiile:

$$q_Z = q_z \cdot \frac{q_{M_i}}{q_{M_1}} = q_z \frac{q_X}{q_x}, \tag{50}$$

$$q_W = q_w \cdot \frac{q_{M_i}}{q_{M_1}} = q_w \frac{q_X}{q_x}. \tag{51}$$

În relaţiile (47), (48), (49), (50) şi (51) s-a notat cu q_{M_i} şi q_{M_1} factorii mecanici de probabilitate în instalaţia industrială şi de laborator, cu q_α, q_β, q_γ şi q_δ factorii dependenţi de natura minereului, cu q_X, q_Y, q_Z şi q_W probabilităţile de flotaţie în instalaţia industrială şi cu q_x, q_y, q_z, q_w probabilităţile de flotaţie în instalaţia de laborator.

FOLOSIREA DIAGRAMELOR DE PROBABILITATE ALE FLOTAŢIEI ÎN CONTROLUL INSTALAŢIILOR

Diagramele probabilităţii de flotaţie pot fi folosite şi pentru controlul instalaţiilor. În acest caz se va ţine seama şi de conţinuturile de substanţă utilă ce se găsesc în minereu.

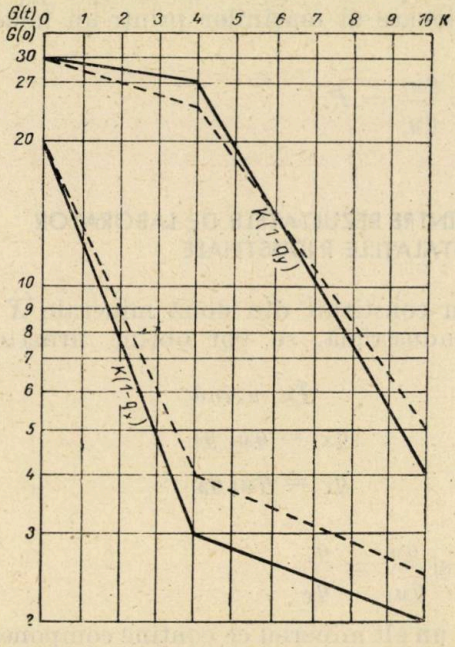


Fig. 5. — Diagramă pentru exemplificarea modului de folosire a probabilităţii de flotaţie în controlul funcţionării instalaţiilor de flotaţie.

Dacă se consideră cazul unui minereu ce conţine două minerale utile X şi Y, care se găsesc în procente de $x = 20\%$ şi $y = 30\%$, restul fiind steril, în diagramă se vor urmări probabilităţile de flotaţie a acestor două

minerale (fig. 5), în funcție și de conținutul lor procentual. În cazul prezentat, ambele minerale încep să floteze din prima celulă cu probabilități diferite. În primele patru celule în care se colectează concentratul X, acest mineral flotează într-o proporție de 85% (deci în tulbureală rămîne $20 \times 15 : 100 = 3\%$), iar mineralul Y într-o proporție de 10% (deci în tulbureală rămîne $30 \times 90 : 100 = 27\%$). În celulele 5—10, din mineralul X mai flotează 5% (deci în steril rămîne $20 \times 10 : 100 = 2\%$), iar din mineralul Y flotează 76,7%, rămînînd în steril $30 \times 13{,}3 : 100 = 4\%$.

În cazul în care instalația va funcționa defectuos, diagramele probabilităților de flotație vor indica acest lucru în mod concret. Pentru exemplificare, în figura 5 s-a reprezentat prin linii punctate cazul în care o cantitate mai mare de Y trece în concentratul X și în steril și o cantitate mai mare de X se pierde în concentratul Y și în steril.

Primită la redacție la 15 mai 1964.

BIBLIOGRAFIE

1. К. Ф. Белоглазов, *Закономерности флотационного процесса.* Металлургиздат (1947).
2. О. Богданов, Б. В. Кизевальтер, В. Хаинман, *Об уравнениях скорости флотации.* Цветные металлы, *4.* (1954).
3. О. Богданов, *Труды III научно-технической сессии института Механобр.* Металлургиздат (1953).
4. С. Митрофанов, *Скорости флотации.* Цветные металлы, *5* (1953).
5. С. Митрофанов, *Об уравнении скорости флотации второго порядка.* Цветные мегаллы *3* (1954).
6. N. Arbiter, *Flotation Rate and Flotation Efficiency.* Trans. Am. Inst. Min. Eng., **(196)** 791 (1954).
7. C. Morris, *Messurement and Evaluation of Rate of Flotation as a Function of Particle Size.* Trans. Amer. Inst. Min. Eng., **193**, 794 (1952).
8. I. N. Plaksin, V. I. Kalssen, G. S. Bergher, *Despre ecuația cineticii procesului de flotație.* Biblioteca An. rom.-sov., seria Tehnică, *50 — 60*, 157 — 165.
9. I. A. Kakovski, *Asupra problemei vitezei de flotație.* Biblioteca An. rom.-sov., seria Tehnică, *50 — 60*, 131 — 156.
10. D. F. Kelsall, *Application of Probability in the Assessment of Flotation Systems.* Bull. Inst. Min. Metall. Trans., **70**, (650) 191 — 204 (1961).
11. O. Onicescu, G. Mihoc, G. T. Ionescu-Tulcea, *Calculul probabilităților și aplicații.* Edit. Acad. R.P.R., 1956.
12. I. Huber Panu, *Contribuții la studiul cinetic al flotației.* Comunicările Academiei R.P.R., **VI**, *1*, 119 (1956).

PRODUSE REFRACTARE MAGNEZITICE, CROMOMAGNEZITICE ŞI CORINDONICE NEARSE, LEGATE CU CIMENT ALUMINOS DE BARIU

DE

AL. BRANISKI

INTRODUCERE

Lucrarea de faţă este continuarea studiului [1] din 1953 despre produse refractare nearse (legate chimic), pentru care s-au folosit ca lianţi ciment magnezian (Sorel), ciment portland şi bitum, iar ca agregate refractare magnezie marină şi forsterită sinterizată, cît şi dolomită stabilizată.

Produsele refractare nearse nu au fost create în ultimele decenii numai pentru a economisi o ardere sau a utiliza diferite deşeuri de cărămizi refractare arse, ci mai ales pentru că ele sînt dotate cu o serie de proprietăţi valoroase. Astfel de proprietăţi sînt, de exemplu, o mai mare rezistenţă la şocuri termice şi o rezistenţă la zgurificare mărită, datorită redusei lor porozităţi.

Produsele refractare nearse prezintă însă, la încălziri sub o anumită temperatură (cca 1 400°C), inconvenientul unor zone de rezistenţă mecanică redusă, constituite din porţiuni deshidratate şi încă necimentate ceramic. Este binecunoscut faptul că prin deshidratarea liantului hidraulic rezistenţa mecanică a produsului refractar nears scade cu o valoare mai mare sau mai mică, după natura liantului, şi că ea creşte din nou, datorită fondanţilor, o dată cu atingerea temperaturii de cimentare ceramică a granulelor produsului.

În prezenta lucrare s-a folosit ca liant cimentul aluminos de bariu nu numai pentru refractaritatea lui excepţional de ridicată, ci şi prin faptul că, dintre cimenturile cunoscute pînă în prezent, el prezintă cele mai reduse pierderi de rezistenţă mecanică în timpul deshidratării [2], [3], [4] .

În studiul [5] despre betoane refractare am arătat încă în 1934 existenţa cimenturilor de bariu şi stronţiu cu proprietăţi speciale, obţinute prin înlocuirea calcarului prin witerit şi stronţianit.

St. cerc. metalurg., tom 9, nr. 2, p. 353–360, Bucureşti, 1964

În 1937 cimentul de bariu pe bază de aluminat monobaric, ca liant pentru betoane refractare, a mai fost cercetat de R. R. Matveev [6], iar în 1959 de P. P. Budnikov și V. G. Saveliev [7].

Deshidratarea cimentului refractar aluminos de bariu întărit în timpul utilizării la temperaturi sub 1 200°C a fost cercetată recent de către Budnikov și Saveliev [8].

Proprietățile cimentului pe bază de aluminat de bariu ca liant pentru produse refractare aluminoase nearse au fost studiate de F. Nadachowski [9]. Din cercetarea structurii, hidratării și deshidratării acestui ciment, Nadachowski [10] deduce o serie de interesante proprietăți ale produselor refractare nearse, care se dovedesc a fi în concordanță cu rezultatele lucrării de față.

PARTE EXPERIMENTALĂ

a) *Materii prime folosite*

Ca agregate refractare pentru produsele refractare nearse au fost utilizate deșeuri magnezitice, cromomagnezitice și corindonice, cu caracteristicile tehnologice arătate în tabela 1, iar ca lianți ciment refractar aluminos de bariu, cu compoziția chimică și compoziția mineralogică din tabela 2, și ciment magnezian (Sorel), obținut prin reacția oxidului de magneziu marin (Marea Neagră) [11], calcinat la temperatura de 800°C, cu o soluție de clorură de magneziu de concentrația 22 Bé.

Tabela 1

Caracteristici tehnologice	Agregate refractare (Deșeuri)		
	magnezitice	cromomag-nezitice	corindonice
Refractaritatea °C	> 2000	> 2000	1960
Refractaritatea conuri Seger	> 42	> 42	41
Rezistența la compresiune, kg/cm^2	694	545	562
Porozitatea aparentă, %	18	22	18
Greutatea volumetrică, g/cm^3	2,95	3,05	3,25
Rezistența la șocuri termice, cicluri	6	8	21

Magnezia marină caustică și clorura de magneziu au fost adăugate în astfel de proporții, încît să corespundă formulei date de Sorel cimentului rezultat: $5\,MgO \cdot MgCl_2 \cdot 17\,H_2O$.

Compoziția chimică a magneziei marine caustice este arătată în tabela 3.

Tabela 2

Ciment refractar aluminos de bariu cu refractaritatea 1810°C, respectiv con Seger 36/37

Compoziția chimică %		Compoziția mineralogică	%
SiO_2	0,54	Aluminat monobaric ($BaO.Al_2O_3$)	92,73
Al_2O_3	38,72	Aluminat monocalcic ($CaO.Al_2O_3$)	1,18
Fe_2O_3	0,27	Hexaaluminat de bariu ($BaO.6Al_2O_3$)	0,96
CaO	0,42	Silicat dibaric ($2BaO.SiO_2$)	3,30
BaO	59,70	Aluminat-ferit-tetrabaric ($4BaO.Al_2O_3Fe_2O_3$)	1,48
MgO	0,17	Periclaz (MgO)	0,17
Alcalii	0,18	— —	—
Total	100,00	Total	99,82

Tabela 3

Compoziția chimică a magneziei marine calcinate la 800° C

SiO_2	0,55%
Al_2O_3	0,87%
Fe_2O_3	0,60%
CaO	2,15%
MgO	95,83%
Total	100,00%

b) *Modul de lucru pentru obținerea produselor refractare nearse*

Agregatele refractare magnezitice, cromomagnezitice și corindonice au fost concasate și măcinate, iar fasonarea probelor (cilindri de 40 mm și 30 mm înălțime medie) a fost făcută cu o presă hidraulică lucrînd la presiunea de 1 000 kg/cm². S-a folosit următoarea granulometrie:

55% granule cu Ø 0,5 — 2 mm,
10% granule cu Ø 0,2 — 0,5 mm,
35% granule cu Ø sub 0,2 mm.

Adaosul de apă la cimentul refractar aluminos de bariu fără agregate refractare a fost de 17% din greutatea cimentului și de 10% din greutatea amestecului cu agregate refractare. Începutul prizei pastei de ciment a

Tabela 4

Caracteristicile tehnologice ale produselor refractare nearse (legate chimic) cu ciment aluminos de bariu şi ciment magnezian (Sorel)

Caracteristici tehnologice	Produse refractare (legate chimic)								
	magnezitice			cromomagnezitice			corindonice		
	ciment aluminos de Ba		ciment magnezian	ciment aluminos de Ba		ciment magnezian	ciment aluminos de Ba		ciment magnezian
	8%	10%	6%	8%	10%	6%	8%	10%	6%
Rezistenţa la compresiune, kg/cm²									
după 24 ore	389	444	43	317	354	37	414	428	41
după 7 zile	575	663	126	372	466	117	477	500	122
după 28 zile	606	685	454	498	529	389	537	555	418
după ardere, 2 ore la 1400°C	619	645	512	523	546	427	494	543	466
după ardere, 2 ore la 1650°C	687	709	627	546	572	488	517	578	527
Porozitatea aparentă, %									
după ardere, 2 ore la 1650°C	14	13	17	13	13	18	16	17	14
Contracţia — sau dilataţia + permanentă lineară, %									
după întărire (7 zile)	+0,6	+0,7	−1,6	+0,5	+0,6	−1,8	+0,6	+0,7	−1,8
după ardere, 2 ore la 1400°C	−0,7	−0,9	−0,7	−1,5	−1,4	−1,2	+1,7	+1,6	−1,4
după ardere, 2 ore la 1650°C	−1,9	−2,1	−1,6	−2,8	−2,9	−2,1	+0,7	+0,8	−1,8
Rezistenţa la şocuri termice									
(aer) cicluri	12	11	7	15	16	9	41	39	24
Refractaritatea, °C	>2000	>2000	>2000	>2000	>2000	>2000	1940	1920	1850

avut loc după 30 min, iar sfîrşitul prizei după 45 min. Rezistenţele la compresiune ale probelor de ciment fără agregate refractare au fost de 750 kg/cm² după 3 zile şi de 810 kg/cm² după 7 zile. Întărirea probelor de produse refractare nearse nu s-a făcut sub apă, ci numai la aer umed, deoarece cimentul aluminos de bariu este solubil [4].

c) *Caracteristicile tehnologice ale produselor refractare nearse*

Acestea sînt arătate în tabela 4.

Pentru comparaţie au fost elaborate şi cercetate în paralel, în afara probelor de produse refractare nearse legate cu ciment aluminos de bariu, şi probe similare legate cu ciment magnezian (Sorel).

Procentul de ciment aluminos de bariu a fost de 8 şi 10% din greutatea amestecului uscat, iar de ciment magnezian, din cauza greutăţii specifice şi volumetrice mai reduse, numai de 6%.

Din tabela 4 rezultă următoarele:

Rezistenţele la compresiune cresc cu procentul de liant. Cimentul aluminos de bariu fiind un ciment cu întărire rapidă, rezistenţele la compresiune ale refractarelor nearse legate cu acest ciment sînt după 24 de ore de 8,6 pînă la 10,4 ori, după 7 zile de 3,1 pînă la 5,3 ori şi după 28 zile de 1,3 pînă la 1,5 ori mai mari decît ale produselor similare legate cu ciment magnezian. Faptul că rezistenţele mecanice ale refractarelor nearse sînt totdeauna mai mari la folosirea cimentului aluminos de bariu ca liant şi mai ales mult mai mari scurt timp după presarea hidraulică, este un mare avantaj pentru tehnologia acestor produse.

Porozitatea aparentă după ardere la 1 650°C a refractarelor magnezitice şi cromomagnezitice nearse legate cu ciment aluminos de bariu este mai redusă decît a refractarelor corespunzătoare nearse legate cu ciment magnezian, contrar refractarelor corindonice nearse, la care, din cauza unei reacţii chimice dintre liant şi agregate la temperaturi între 1 300 şi 1 550°C, are loc o importantă dilataţie permanentă liniară.

Această dilataţie scade apoi treptat, devenind contracţie după arderi la temperaturi de peste 1 700°C.

În timp ce refractarele nearse legate cu ciment magnezian prezintă o importantă contracţie după întărire, refractarele nearse legate cu ciment aluminos de bariu prezintă la rece, după întărire, o dilataţie permanentă liniară de 0,5—0,7%.

Refractarele magnezitice şi cromomagnezitice nearse prezintă după ardere la 1 400°C şi 1 650°C contracţii permanente liniare mai mari atunci cînd sînt legate cu ciment aluminos de bariu decît cu ciment magnezian.

Rezistenţele la şocuri termice sînt mult mai bune la refractarele nearse legate cu ciment aluminos de bariu decît la cele legate cu ciment magnezian, ceea ce era de aşteptat la refractarele corindonice cu porozitate mai mare, nu însă şi la cele magnezitice şi cromomagnezitice cu porozitate mai mică. În timp ce rezistenţele la schimbări bruşte de temperatură ale refractarelor nearse, legate chimic cu ciment magnezian sînt cu puţin mai mari decît ale refractarelor corespunzătoare arse (vezi tabela 1), rezistenţele la şocuri termice ale refractarelor nearse, legate chimic cu ciment aluminos de bariu sînt cu mult mai mari decît ale produselor similare arse.

Ca şi la betoane refractare [2], cimentul aluminos de bariu scade refractaritatea produselor magnezitice şi cromomagnezitice nearse, ea rămînînd totuşi peste 2 000°C, din cauza refractarităţii ridicate a agregatelor folosite.

Cimentul aluminos de bariu reduce refractaritatea produselor corindonice nearse cu mult mai puţin decît cimentul magnezian.

Important mai este şi faptul că rezistenţa chimică (rezistenţa la zgurificare) a produselor refractare nearse, legate cu ciment aluminos de bariu este cu mult mai bună decît aceea a produselor similare legate cu ciment magnezian.

d) *Scăderea rezistenţei la compresiune a produselor refractare nearse*

La calcinare sub 1 000°C, produsele refractare nearse (legate chimic) suferă pierderi de rezistenţă mecanică din cauza deshidratării lianţilor. La cimenturile obişnuite folosite ca lianţi, aceste pierderi de rezistenţă mecanică sînt foarte importante.

Într-o lucrare recentă, W. C. Gilpin şi N. Heasman [12] arată că prin calcinare timp de 18 ore la 850°C rezistenţa la compresiune a produselor refractare cromomagnezitice nearse, legate chimic cu ciment magnezian (Sorel), scade cu 61 pînă la 70%.

Această scădere de rezistenţă la compresiune este foarte mult redusă la produsele refractare nearse, legate cu ciment aluminos de bariu, după cum rezultă din tabela 5.

După cum se vede din această tabelă, rezistenţele la compresiune scad pentru toate produsele o dată cu creşterea temperaturii pînă la 800°C, pentru a creşte apoi din nou, relativ puţin pînă la 1 200°C şi foarte mult între 1 200 şi 1 400°C.

În timp ce scăderea maximă a rezistenţei la compresiune după calcinare la 800°C este de 53,2% la refractarele cromomagnezitice legate cu ciment magnezian (Sorel), ea este de numai 13,2% la cele legate cu ciment aluminos de bariu. Această scădere maximă a rezistenţei este de 14,5% la refractarele magnezitice şi de 15,1% la refractarele corindonice nearse, legate cu ciment aluminos de bariu.

Rezultă de aici că cimentul aluminos de bariu este un liant pentru refractarele nearse cu mult superior faţă de obişnuitul ciment magnezian sau de alţi lianţi similari folosiţi pînă în prezent în acest scop.

Scăderea maximă a rezistenţei la compresiune după calcinare este de ordinul 13 pînă la 15% la produsele refractare nearse, legate cu ciment aluminos de bariu, la care se folosesc presiuni mari (1 000 kg/cm^2), şi de ordinul 47 pînă la 51% la betoanele refractare [2], la care fasonarea nu se face cu ajutorul presiunilor mari.

Dar şi la betoane refractare [2], folosirea cimentului aluminos de bariu ca liant rămîne din acest punct de vedere foarte avantajoasă, deoarece, în timp ce scăderea maximă de rezistenţă la compresiune după calcinare a acestui ciment fără agregate este de 41%, ea atinge valori de peste 83% la alte cimenturi, ca, de exemplu, la cimentul portland.

Scăderea maximă atît de redusă a rezistenţei la compresiune după calcinare a produselor refractare nearse legate cu ciment aluminos de bariu se datoreşte următoarelor două cauze.

Acest ciment are după întărire valoroasa proprietate de a-şi schimba prin calcinare foarte puţin structura în timpul deshidratării (contracţie extrem de redusă).

Tabela 5

Efectul deshidratării lianţilor în timpul calcinării pînă la 1400 °C asupra rezistenţei la compresiune a produselor refractare nearse

Felul produselor refractare nearse, legate cu 10% ciment aluminos de bariu	Rezistenţa la compresiune în kg/cm² după o calcinare de 2 ore la următoarele temperaturi în °C :					
	necalcinate	200	400	800	1 200	1 400
Corindonice	555	528	490	471 (15,1%)	488	543
Magnezitice	685	657	614	586 (14,5%)	611	645
Cromomagnezitice	529	512	477	459 (13,2%)	487	546
Produse refractare cromomagnezitice nearse, legate cu 6% ciment magnezian (Sorel)	389	318	229	182 (53,2%)	213	427

Constituenţii acestui ciment prezintă cu agregatele refractare o reactivitate mai mare (începutul reacţiilor pentru cimentarea ceramică a agregatelor are loc la temperaturi mai scăzute) decît a constituenţilor cimentului magnezian (Sorel) sau ai cimenturilor obişnuite de calciu.

CONCLUZII

În comparaţie cu alte cimenturi folosite în mod curent ca lianţi pentru produse refractare bazice şi aluminoase nearse, cimentul aluminos de bariu (pe bază de aluminat monobaric $BaO \cdot Al_2O_3$) prezintă următoarele avantaje :

a) el este, alături de cimentul aluminos de stronţiu [2], [4], cimentul cel mai refractar şi scade, ca liant, cu foarte puţin refractaritatea produselor rezultate ;

b) fiind un ciment cu rezistenţe mecanice excepţional de mari şi întărire rapidă, cu ajutorul lui se pot obţine, la produsele refractare nearse, rezistenţe la compresiune de peste 300 kg/cm² după 24 de ore ;

c) el permite realizarea de produse refractare nearse cu cele mai reduse pierderi de rezistenţă la compresiune după deshidratare (calcinare sub 1 400°C) şi totodată cu cele mai mari rezistenţe la şocuri termice.

Primită la redacţie la 4 mai 1964.

BIBLIOGRAFIE

1. AL. BRANISKI, C. CLEPPER, St. cerc. mec. metalurg., 239 — 260 (1953).
2. AL. BRANISKI *Chemistry of Cement.* Proceedings of the Fourth International Symposium, Washington, 1960, 1075 — 1091 ; Tonindustrie — Zeitung und Keramische Rundschau, *6*, 125 — 135 (1961).

3. AL. BRANISKI, Revue Roumaine de Métallurgie, *1*, 165 — 185 (1960).
4. AL. BRANISKI, Revue de Chimie de l'Académie R.P.R., 129 — 150 (1957); Zement-Kalk-Gips, 176 — 184 (1957) ; Revue des Matériaux, Paris, 108 — 118 (1958).
5. AL. BRANISKI Bulletin de Chimie Pure et Appliquée de la Société Roumaine de Chimie, Bucarest, **37**, *1 — 6*, 239 — 244 (1934); Tonindustrie-Zeitung, *59*, 143 (1935).
6. P. P. МАТВЕЕВ, Огнеупоры, *10*, 684 (1937), Труды Всесоюзн. Инст. Огнеупор., *15*, 43 (1938).
7. П. П. БУДНИКОВ, В. Г. САВЕЛИЕВ, *Труды Московского-химико-технологического института имени Менделеева*, 27, 272—279 (1959); *36*, 44—51 (1961); Огнеупоры, *27*, 412 —417 (1962).
8. P. P. BUDNIKOW, W. G. SAWELIEW, Silikaty, *4*, 329—334 (1962).
9. F. NADACHOWSKI, Prace Instytutów Hutniczych, *13*, 193 — 198 (1961).
10. F. NADACHOWSKI, Silicates Industriels, *27*, 355 — 359 (1962).
11. T. D. IONESCU, Al. BRANISKI, Revue Roumaine de Métallurgie, *2*, 329 — 335 (1962) ; St. cerc. metalurg., *4*, 457 — 463 (1962).
12. W. C. GILPIN, N. HEASMAN, Refractories Journal, Londra, 219 (1963).

LIANŢI PENTRU REFRACTARE MAGNEZITICE ŞI CROMOMAGNEZITICE

DE

ŞERBAN SOLACOLU şi MARIA ROTARU

Refractarele magnezitice şi cromomagnezitice întărite cu liant la rece au apărut în tehnică cu scopul de a se obţine refractare cu şoc termic ridicat, plecînd de la ideea că deficienţa refractarelor magnezitice arse la temperatură înaltă, în ceea ce priveşte şocul termic, se datoreşte prezenţei unei cantităţi mari de fază vitroasă care leagă granulele de periclas ; s-a scontat că legarea granulelor de periclas printr-un liant chimic mai puţin rigid va ameliora această proprietate. În plus aceste refractare prezintă avantajul unui preţ de cost mai scăzut.

Pe lîngă aceste avantaje, refractarele întărite la rece au unele dezavantaje, şi anume scăderea rezistenţelor mecanice într-un anumit interval critic de temperatură (400—800°C) şi contracţia în timpul serviciului.

Începînd cu primele brevete ale lui R. Heuer [1] (1932), cu studiile lui Bielovodsky şi colaboratori [2] (1937) în U.R.S.S. şi cele ale lui Sovegjarto [3] în R.P. Ungară, refractarele magnezitice întărite la rece s-au introdus pe scară largă în practică, şi azi unele date statistice ale unora dintre ţări (de ex. U.S.A.) arată că 85% din totalitatea refractarelor bazice produse sînt refractare magnezitice întărite cu liant la rece.

Refractarele magnezitice şi cromomagnezitice întărite cu liant la rece permit să fie îmbrăcate în casete de tablă de oţel moale de 0,75 mm grosime, procedeu denumit „steeklad" sau „ferroclyp". Pentru înzidirea cărămizilor în pereţi şi pentru înzidirea bolţilor suspendate, aceste produse oferă avantaje care pentru practică s-au dovedit remarcabile.

Spre deosebire de lianţi cum este cimentul, a cărei întărire se datoreşte compuşilor de hidratare, granulele de pietriş fiind inerte faţă de ciment, în cazul lianţilor pentru refractare aceştia reacţionează cu granulele de clincher magnezitic pe care le cimentează, formînd cu ele compuşi de hidratare care se întăresc.

Lianţii folosiţi sînt săruri electrolite acide, care, împreună cu MgO activ din clincherul magnezitic, dau compuşi de hidratare cu proprietăţi de întărire. Printre acestea sînt cunoscute : $MgCl_2$, HCl, H_2SO_4, Na_2SO_4,

St. cerc. metalurg., tom. 9, nr. 2, p. 361—371, Bucureşti, 1964.

$MgSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, $Ca(HPO_4)$, H_3PO_4, H_3BO_3 etc., luate separat sau combinate. De asemenea s-a propus tratarea ulterioară cu CO_2, aceasta ducînd la mărirea rezistenței mecanice a produselor.

În cazul folosirii ca liant a soluției de $MgCl_2$, mecanismul reacției de întărire este analog celui al cimentului Sorel și constă, după Baykov, din hidratarea MgO și formarea oxiclorurii de magneziu hidratate, care se prezintă la început sub forma unei pelicule de gel ce îmbibă suprafața granulelor de periclas. Partea centrală a grăunților de periclas care rămîne nehidratată consumă din apa gelului, astfel că gelul se rigidizează și leagă granulele între ele.

În cazul soluțiilor de sulfați, după F. Kahler [4] și A. Cser [5] mecanismul este analog, și anume după hidratarea MgO se formează săruri polimere de oxisulfați de magneziu hidratate de tipul:

$$OH\,Mg\,(-SO_4-Mg-\ldots-SO_4-)Mg\,OH$$

sau

$$OH\,Mg\,(-SO_4-Mg-O-Mg-\ldots.-SO_4-)Mg\,OH.$$

Pentru ca peliculele de geluri să se întărească este necesară o cantitate de apă cît mai mică, și, întrucît soluțiile de sulfați au o cantitate uneori prea mare de apă, o parte din sulfați se adaugă sub formă de pulbere solidă.

Sulfatul acid de sodiu conduce la săruri polimere, nehidratate, de tipul

$$Na\,(-SO_4-Mg-O-Mg-\ldots-SO_4-)Na,$$

care prezintă avantaje în ceea ce privește mecanismul fizic al întăririi peliculelor de geluri.

În cazul folosirii ca liant a soluției de fosfați, după Thilo [6] se formează fosfați polimeri foarte variați, al căror mecanism de întărire este analog cazurilor precedente.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Întrucît la procesul de întărire numai MgO activ din clincherul magnezitic ia parte la reacțiile chimice cu liantul adăugat, reiese că rezultatele obținute sînt funcție de natura clincherului magnezitic.

În cele ce urmează am luat în studiu diverșii lianți propuși de unii autori și am urmărit comportarea acestora față de clincherul magnezitic din fabricația curentă de la fabrica Dej.

Clincherul provine din magnezită brută iugoslavă, fabricat după procedeul care a fost descris într-o lucrare anterioară [7]. S-a folosit de asemenea cromitul albanez.

S-au preparat corpuri de probă cilindrice cu $Ø = 30$ mm, $h = 30$ mm, presate la 1 200 kgf/cm^2. S-au urmărit două sorturi, și anume:

— refractare magnezitice plecînd de la un agregat:

$$\begin{cases} 60\% \text{ clincher magnezitic } 1-3 \text{ mm}, \\ 40\% \text{ făină de clincher magnezitic} < 0{,}1 \text{ mm}; \end{cases}$$

— refractare cromomagnezitice plecînd de la un agregat:

$$\begin{cases} 60\% \text{ clincher magnezitic } 1-3 \text{ mm}, \\ 40\% \text{ făină de compoziție } \begin{cases} 30\% \text{ clincher magnezitic} \\ 70\% \text{ cromită} \end{cases} \end{cases} < 0{,}1 \text{ mm},$$

Agregatul s-a umezit cu apă în care s-a dizolvat sarea respectivă, în așa fel că proporția de soluție a fost de 4—5% față de agregatul solid. Imediat după decofrare s-a trecut la tratamentul termic de uscare la 50, 100 și 150°C. Perioada de uscare a durat pînă cînd umiditatea reziduală a probelor a fost de 0,2%. Probele astfel pregătite au fost supuse următoarelor încercări fizico-mecanice:

1) rezistența inițială la compresiune după uscare;

2) rezistența la compresiune după calcinare la: 300, 600, 800, 1 000, 1 200, 1 400°C, pentru a se vedea scăderea rezistențelor după încălzirea la diverse temperaturi. Calcinarea s-a făcut respectînd următorul regim de încălzire:

— creșterea temperaturii între 100 și 800°C cu 50°C/oră,

— creșterea temperaturii peste 800°C cu 100°C/oră,

— menținerea unui palier de 4 ore la temperatura la care s-a făcut determinarea;

3) contracția după ardere la aceleași temperaturi după metode obișnuite;

4) absorbția apei după ardere la aceleași temperaturi, folosind porozimetrul Seger.

S-au folosit 14 lianți sub formă de soluții apoase, în proporții variate; în cele ce urmează redăm numai rezultatele obținute pe probele cu proporția de liant care, pentru fiecare liant în parte, a dat rezultatele cele mai bune.

a) REFRACTARELE MAGNEZITICE

Rezultatele sînt prezentate în tabela 1. Este de observat că rezistențele mecanice la rece sînt la toți lianții bune, atingînd pînă la 482 kgf/cm² în cazul $MgSO_4$, cu excepția fosfaților.

Rezistențele mecanice (fig. 1) scad cu ridicarea temperaturii pînă la o temperatură critică, cînd prezintă un minim datorită deshidratării liantului, după care rezistențele cresc simțitor datorită începutului procesului de vitrifiere. Scăderea rezistențelor este cea mai mică la $NaHSO_4$, care de la 386 kgf/cm² la rece scade la 186 kgf/cm² la 1 000°C. De asemenea scăderi mai mici prezintă $MgSO_4$ și $Na_2SO_4+H_2SO_4$, care la temperatura critică (600—800°C) are încă 110 kgf/cm².

O comportare remarcabilă o are H_3BO_3, care, deși la rece are rezistențe mai mici (102 kgf/cm²), totuși, prin creșterea temperaturii rezistențelor, nu prezintă scădere, ci o continuă creștere.

Contracția la ardere crește cu temperatura. Contracțiile cele mai mici sînt 0,6 și 0,8%, pentru H_3BO_3, respectiv $MgSO_4$. Întrucît contracția la ardere constituie un dezavantaj al acestor refractare, s-a căutat să se adauge stabilizatori de contracție. Ca stabilizatori de contracție s-au

Tabela

Comportarea lianţilor pentru

Nr. crt.	Liantul cu concentraţia		Rezistenţa la compresiune kgf/cm²					
	Optimă	Limitele experimentate	După uscare	300	600	800	1 000	1 200	1 400
			°C						
1	$NaHSO_4$ — în soluţie 0,5 % — solid 4 %	0,5—4 % 0 —4 %	386	314	265	212	[186]	317	324
2	$MgSO_4$ — în soluţie 1,75 % — solid 7 %	0—1,75 % 2—7 %	482	457	271	[111]	142	250	264
3	Na_2SO_4 2 % + H_2SO_4 2 %	0,5—2 % 2 %	374	392	[110]	162	174	270	278
4	H_3BO_3 5 %	2—5 %	[102]	126	114	150	217	390	405
5	$(NH_4)_2SO_4$ 1,5 % + H_2SO_4 2 %	1,5—2,5 % 0,5—2 %	290	311	154	[96]	130	146	159
6	Na_2SiO_3 (26 Be)	6 %	166	178	79	[71]	86	123	131
7	$NaHSO_4$ 3 % + H_2SO_4 2,5 %	0,5—3 % 2—2,5 %	361	[66	65]	100	110	121	141
8	$MgCl_2$ 5 %	3—5 %	392	251	125	[65]	94	170	192
9	NaCl 1 % + H_2SO_4 2 %	0,5—1 % 2 %	276	341	64	[50]	85	123	136
10	Na_2SiF_6 3 %		181	196	82	62	[37]	87	101
11	$CaSO_4$ 15 %		330	253	210	83	[36]	60	70
12	$Al_2(SO_4)_3$ — în soluţie 1 % — solid 2 %		171	155	120	[35]	80	108	121
13	H_3PO_4(40 %) 2,5 %	2—3,5 %	86	74	52	[31]	40	54	65
14	$CaHPO_4$ 3 %	3—5 %	87	71	22	[16]	20	30	35

1

refractare magnezitice

Contracţia la ardere %						Porozitatea la ardere %						Şocul termic
300	600	800	1 000	1 200	1 400	300	600	800	1 000	1 200	1 400	
°C						°C						
0	0,06	0,36	0,87	1,11	1,17	17,8	17,2	13,0	8,7	5,6	[5,0]	4—5
0	0	0,1	0,56	0,8	[0,8]	25,3	24,6	22,0	18,1	12	9,3	6
0	0,08	0,19	0,4	0,94	1,08	24,2	22,8	12,8	9,2	3,5	[3,1]	6
0	0	0,1	0,4	0,6	[0,6]	17,9	16	11,3	9	6,5	[5,4]	[8]
0	0,3	0,5	0,7	1,1	1,2	27,1	23,6	16,3	15,5	11,0	9,7	5
0	0,1	0,3	0,5	1,0	1,1	25,3	24	20,7	18,2	10,8	9,2	4
0	0	0,2	0,2	1,3	1,3	24,7	22,3	13,2	11,1	9,1	8,2	6
0,3	0,4	1	1,4	2,6	2,7	25	23,8	19,1	13,6	10,5	9,3	6
0,2	0,5	1,2	2,4	2,7	2,7	27,8	18,3	13,7	10	7,2	5,2	3
0	0	0,2	0,6	0,8	0,8	21,7	20	18,3	11	8,6	8,2	5
0	0,1	0,3	0,7	2,13	2,2	28,4	18	15,7	12,7	9	7,3	7
0,1	0,6	1	1,6	1,9	2	15	13,6	11	10,3	9,6	8,5	4
0	0,1	0,3	1	1,1	1,2	22	19,1	16	13,2	10,5	9,5	3
0	0,1	0,2	0,3	0,6	0,6	23,2	19,7	16	13,2	10,3	9	3

încercat pulberile de cuarţite, care, în proporţie de 2 —3%, reduc contracţia la zero la ardere pînă la 1 500°C; de asemenea FeSi (concentrat 90%), care, în proporţie de 7 —8%, reduce contracţia la zero. Aceşti stabilizatori

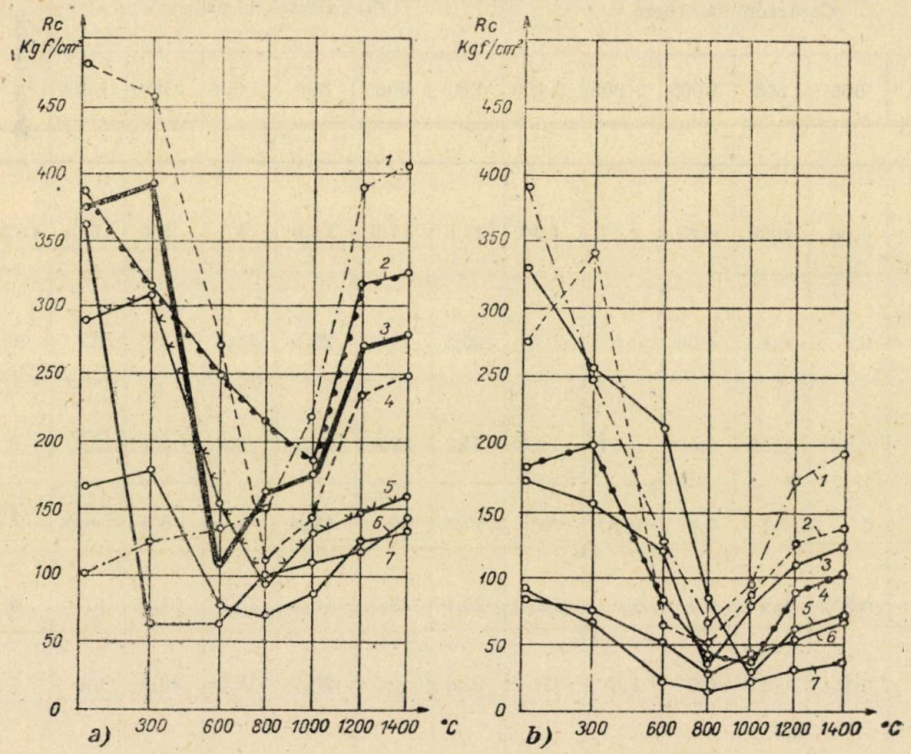


Fig. 1. — Rezistenţa la compresiune a lianţilor pentru refractare magnezitice în funcţie de temperatură

a — 1) N_3BO_3 : 5%
2) $HaHSO_4$ < soluţie : 0,5% / solid : 4%
3) Na_2SO_4 : 2% + H_2SO_4 : 2%
4) $MgSO_4$ < soluţie : 1,75% / solid : 7%
5) $(NH_4)_2$ SO_4 : 1,5% + H_2SO_4 : 2%
6) Na_2SiO_3 : 6%
7) $NaHSO_4$: 3% + H_2SO_4 : 2,5%

b — 1) $MgCl_2$: 5%
2) NaCl : 1% + H_2SO_4 : 2%
3) $Al_2(SO_4)_3$ < soluţie : 1% / solid : 2%
4) Na_2SiF_6 : 3%
5) $CaSO_4$: 15%
6) H_3PO_4 (40%) : 2,5%
7) $CaHPO_4$: 3%

de contracţie au însă influenţă negativă, scăzînd în oarecare măsură rezistenţele mecanice. Trebuie relevat că şi cromitul în proporţie mai mare (cca. 20%) este un stabilizator de contracţie, ceea ce se manifestă la refractarele cromomagnezitice.

Porozitatea (absorbţia apei) scade cu temperatura. Porozitatea cea mai mică (cca. 5% la 1 400°C) o oferă $NaHSO_4$ şi H_3BO_3.

Şocul termic al refractarelor cu lianţii experimentaţi este între 5 şi 8 cicluri. Cel mai ridicat şoc termic îl oferă H_3BO_3.

În concluzie, pentru clincherul magnezitic fabricat la Dej, dintre lianţii experimentaţi prezintă interes în primul rînd H_3BO_3, cu incon-

venientul că are cost ridicat și provine din import; de asemenea au dat rezultate bune $NaHSO_4$, la care scăderea rezistențelor la temperatura critică este mică, și $MgSO_4$, care are scăderi mai accentuate ale rezistenței la temperatura critică.

b) REFRACTARE CROMOMAGNEZITICE

Rezultatele sînt prezentate în tabela 2. Este de observat că rezistențele mecanice la rece sînt bune la lianții încercați, și în special la $MgSO_4$,

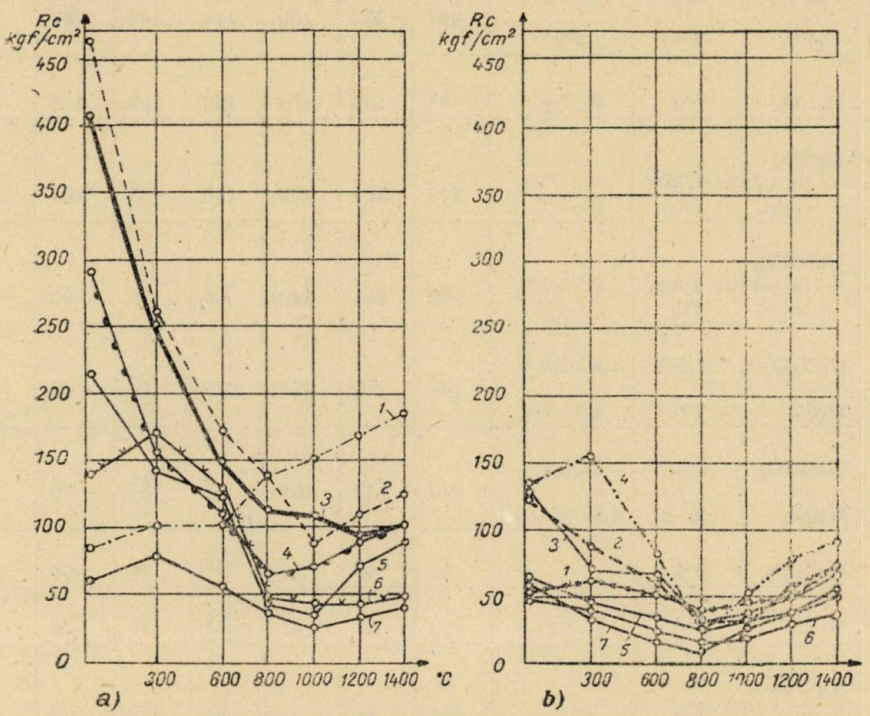


Fig. 2. — Rezistența la compresiune a lianților pentru refractare cromomagnezitice în funcție de temperatură.

a — 1) H_3BO_3 : 5%
2) $MgSO_4$ < soluție : 1,75% / solid : 7%
3) Na_2SO_4 : 2% + H_2SO_4 : 2%
4) $NaHSO_4$ < soluție : 1,5% / solid : 4%
5) $NaHSO_4$: 3% + H_2SO_4 : 2,5%
6) $(NH_4)_2SO_4$: 1,5% + H_2SO_4 : 2%
7) Na_2SiO_3 (26° Bé) : 6%

b — 1) Na_2SiF_6 : 3%
2) $MgCl_2$: 5%
3) $Al_2(SO_4)_3$ < soluție : 1% / solid : 2%
4) NaCl : 0,5% + H_2SO_4 : 2%
5) H_3PO_4 (40%) : 3,5%
6) $CaHPO_4$: 3%
7) $CaSO_4$: 10%

la care se atinge 465 kgf/cm², și Na_2SO_4 + H_2SO_4, la care se atinge 407 kgf/cm²; rezistențe mici s-au remarcat în cazul Na_2SiO_3, fosfaților, Na_2SiF_6, la care nu se atinge decît 50—60 kgf/cm².

Tabela

Comportarea lianților pentru

Nr. crt.	Liantul cu concentrația		Rezistența la compresiune kgf/cm²						
	Optimă	Limitele experimentate	După uscare	300	600	800	1 000	1 200	1 400
				°C					
1	Na_2SO_4 2 % + H_2SO_4 2 %	1—3 % 2 %	407	252	150	114	109	[92]	100
2	H_3BO_3 5 %	2—5 %	[85]	102	104	140	150	168	183
3	$MgSO_4$ — în soluție 1,75 % — solid 7 %	0—1,75 % 2—7 %	465	260	172	140	[87]	109	126
4	$NaHSO_4$ — în soluție 1,5 % — solid 4 %	0,5—4 % 0—4 %	290	155	110	[65]	70	90	100
5	$(NH_4)_2SO_4$ 1,5 % + H_2SO_4 2 %	1,5—2,5 % 0,5—2 %	140	170	128	45,5	[40]	42	47
6	$NaHSO_4$ 3 % + H_2SO_4 2,5 %	0—3 % 1,5—2,5 %	213	142	129	43	[37]	70	86
7	Na_2SiF_6 3 %		56	62	52	[40]	46	50	68
8	$MgCl_2$ 5 %	4—5 %	123	87	61	[32]	40	49	70
9	$Al_2(SO_4)_3$ — în soluție 1 % — solid 2 %		127	71	64	30	[29]	39	50
10	NaCl 0,5 % + H_2SO_4 2 %	0,5 %—1 % 2 %	134	154	83	[26]	51	79	90
11	Na_2SiO_3 (26 Be) 6 %		60	79	54	38	[25]	33	36
12	H_3PO_4(40 %) 3,5 %	2—3,5 %	62	46	35	[25]	32	56	70
13	$CaHPO_4$ 3 %	3—3,5 %	50	40	24	[15]	19	30	36
14	$CaSO_4$ 10 %	10—15 %	61	35	17	[11]	30	40	52

2

refractare cromomagnezitice

Contracţia la ardere						Porozitatea la ardere						Şocul termic
300	600	800	1 000	1 200	1 400	300	600	800	1 000	1 200	1 400	
°C						°C						
0	0	0	0,1	0,3	0,8	17,2	13,1	9,7	8,8	4,5	[4,1]	[8]
0	0	0	0,2	0,3	[0,4]	22,5	10,3	8,4	5,1	4,1	[3,7]	[9]
0	0	0	0,5	0,6	0,8	26,2	24	23,7	14	13,3	12,1	6
0	0	0,1	0,3	0,4	[0,5]	17,2	15,6	13	9,8	7	5,8	6
0	0	0,1	0,3	0,5	0,7	24,1	21,8	19,5	14,7	10,3	10	3
0	0	0	0,1	0,3	0,5	20,1	16,1	12,7	12	7	5,4	6
0	0	0	0,3	0,3	0,5	23,3	16,3	15,8	9,4	6,4	6,1	2
0	0,2	0,4	0,9	1	1,3	25,6	17,2	15,5	10,1	7,9	6,6	4
0	0	0,1	0,3	0,5	0,6	10,7	8,3	6	5,9	4,4	4	5
0	0,1	0,3	0,6	1	1,1	16,3	13,8	10,5	8,6	6	4,6	4
0	0	0,1	0,2	0,4	0,5	27,7	19,6	17	13,9	10,2	8,6	6
0	0	0,3	0,6	1	1,2	26,2	20,2	15,3	9,6	6,2	5,6	3
0	0	0,1	0,1	0,2	0,4	21,3	13,6	9,6	7,3	7,1	6,9	4
0	0	0	0,2	0,6	0,8	19,7	15,1	13,6	6,1	6	5,8	5

Rezistenţele mecanice scad cu ridicarea temperaturii. La temperatura critică, scăderea este mai accentuată decît la refractarele magnezitice, de unde se deduce că refractarele cromomagnezitice întărite cu lianţi sînt mai sensibile faţă de ridicarea temperaturii.

Scăderea rezistenţelor este cea mai mică la lianţii $Na_2SO_4 + H_2SO_4$ şi $MgSO_4$, la care, de la rezistenţele iniţiale la rece de 400—465 kgf/cm², se ajunge, la temperatura critică, la 90 kgf/cm². O comportare remarcabilă are liantul H_3BO_3, care, deşi la rece are rezistenţe mai mici (85 kgf/cm²), totuşi prin creşterea temperaturii rezistenţele nu prezintă scădere, ci o continuă creştere, atingînd 183 kgf/cm².

Contracţia la ardere a refractarelor cromomagnezitice întărite cu lianţi este, de regulă, jumătatea din cea a refractarelor magnezitice întărite cu aceiaşi lianţi. Se remarcă că cromitul lucrează ca un stabilizator de contracţie. Contracţia cea mai mică o oferă H_3BO_3 şi $NaHSO_4$, care la 1 400°C duce la contracţia de numai 0,4, respectiv 0,5%. De aceea, pentru refractarele cromomagnezitice întărite la rece, problema adaosurilor de stabilizatori de contracţie nu prezintă interes.

Porozitatea (absorbţia apei) scade cu temperatura. Porozitatea cea mai mică (cca. 4% la 1 400°C) o oferă H_3BO_3 şi $Na_2SO_4 + H_2SO_4$.

Şocul termic în cazul lianţilor experimentaţi este mai bun la refractarele cromomagnezitice decît la cele magnezitice. Cel mai ridicat şoc termic (9 cicluri) îl oferă lianţii H_3BO_3 şi $Na_2SO_4 + H_2SO_4$.

În concluzie, pentru clincherul magnezitic fabricat la Dej, dintre lianţii experimentaţi pentru refractarele cromomagnezitice prezintă interes :

— în primul rînd H_3BO_3,

— în al doilea rînd au dat rezultate bune $MgSO_4$ şi $Na_2SO_4 + H_2SO_4$, care la temperatura critică prezintă scăderi mici ale rezistenţei.

CONCLUZII

1. În cele precedente s-a cercetat comportarea a 14 lianţi refractari faţă de clincherul magnezitic produs la fabrica de refractare Dej pentru producerea de refractare magnezitice şi cromomagnezitice întărite la rece, urmărindu-se parametrii comportării acestora în timpul serviciului materialului în căptuşelile cuptoarelor, şi anume :

2. Rezistenţele mecanice scad cu ridicarea temperaturii pînă la minim, cuprins în intervalul critic 800—1 000°C, după care rezistenţele cresc. Dintre cei 14 lianţi studiaţi, următorii prezintă cele mai mici scăderi de rezistenţă :

H_3BO_3	în	proporţie	de	5%	în soluţie,	
$NaHSO_4$	„	„	„	0, 5%	„ „	+ 4% solid,
$Mg\ SO_4$	„	„	„	1,75%	„ „	+ 7% solid,

pentru care rezistenţa la compresiune în intervalul critic este cuprinsă între 100 şi 180 kgf/cm² pentru refractarele magnezitice şi ~ 90 kgf/cm² pentru cele cromomagnezitice. La 1 400°C rezistenţele cresc, atingînd

300—400 kgf/cm² pentru refractarele magnezitice și 100—180 kgf/cm² pentru cele cromomagnezitice.

3. Contracția la ardere pentru refractarele întărite la rece cu lianții optimi arătați mai sus crește cu temperatura, atingînd la 1 400°C valori de contracție de 0,6—1,1% la cele magnezitice și 0,4—0,8% la cele cromomagnezitice.

4. Porozitatea la ardere pentru refractarele întărite la rece cu lianții optimi arătați mai sus scade, cu creșterea temperaturii la 1 400°C, de 5—9% pentru cele magnezitice și 4—12% pentru cele cromomagnezitice.

5. Șocul termic pentru refractarele întărite la rece cu lianții optimi arătați mai sus este de 5—8 șocuri termice pentru cele magnezitice și 6—9 șocuri pentru cele cromomagnezitice.

6. Lianții refractari propuși dau refractare magnezitice și cromomagnezitice care asigură buna comportare calitativă în timpul serviciului în căptușelile și bolțile cuptoarelor.

7. Refractarele magnezitice și cromomagnezitice întărite la rece cu lianți prezintă interes economic atît prin investiția redusă cerută de linia tehnologică de fabricație, cît și prețul de cost redus. De aceea rezolvarea în R.P.R. a producției de refractare magnezitice nu-și găsește o soluție justă dacă se are în vedere producția numai de refractare arse. Studiul de față aduce o contribuție privind producția de refractare magnezitice întărite cu liant la rece.

Laboratorul de chimie fizică a silicaților, Institutul politehnic București.

Primită la redacție la 1 aprilie 1964

BIBLIOGRAFIE

1. R. HEVER, Brevet U.S.A. *1859512* (1932); *1992482* (1935); *2068441* (1937).
2. В. БИЕЛОВОДСКИ, Л. КОКСЕНКО, Огнеупоры, *7* (1937).
3. V. SOVEGJARTO, Bull. Soc. Franc. Ceram., *50* (1961).
4. F. KAHLER, Radex Rundschau, *5*, *6*, (1948).
5. A. CSER, Journ. des Mines et de la Metallourgie, 305 (1950).
6. E. THILO, *Zur Chemie der kondensiertem Phosphate.* Chem. Techn., 211 (1956).
7. S. SOLACOLU, A. SZABO, Épitöanyag, *2* (1962).

CU PRIVIRE LA PRIMELE CERCETĂRI ROMÎNEȘTI ÎN DOMENIUL METALOGRAFIEI

DE

HORIA COLAN

În trecut, în țara noastră, producerea metalelor — deși cu tradiții vechi în special în ce privește aurul și cuprul — se făcea în cantități mici. Metalurgia extractivă a metalelor feroase, mai ales, era extrem de puțin dezvoltată și, ca urmare, întreaga industrie grea și de construcții de mașini.

Din această cauză, și cercetările din domeniul științei metalelor au fost cu totul sporadice, ele luînd amploare abia în anii puterii populare, o dată cu dezvoltarea vertiginoasă a metalurgiei.

Cu toate greutățile întîmpinate, au existat însă și în țara noastră cercetări de valoare care, ca și în alte domenii, au ilustrat puterea creatoare a poporului nostru și a pus bazele cercetărilor științifice romînești în domeniul metalelor.

Acum mai bine de o jumătate de secol, știința metalelor, creată prin activitatea neobosită a lui D. K. Cernov, H. C. Sorby, F. Osmond, Roberts-Austen, Le Châtelier și alții, era încă la primii pași. Nu apăruse încă teoria modernă a structurii atomului (Bohr), iar teoria cristalizării (Tammann) era în curs de elaborare. Cercetările metalografice și de analize fizico-termice erau cu putință doar în cîteva țări ale lumii, dezvoltate industrial.

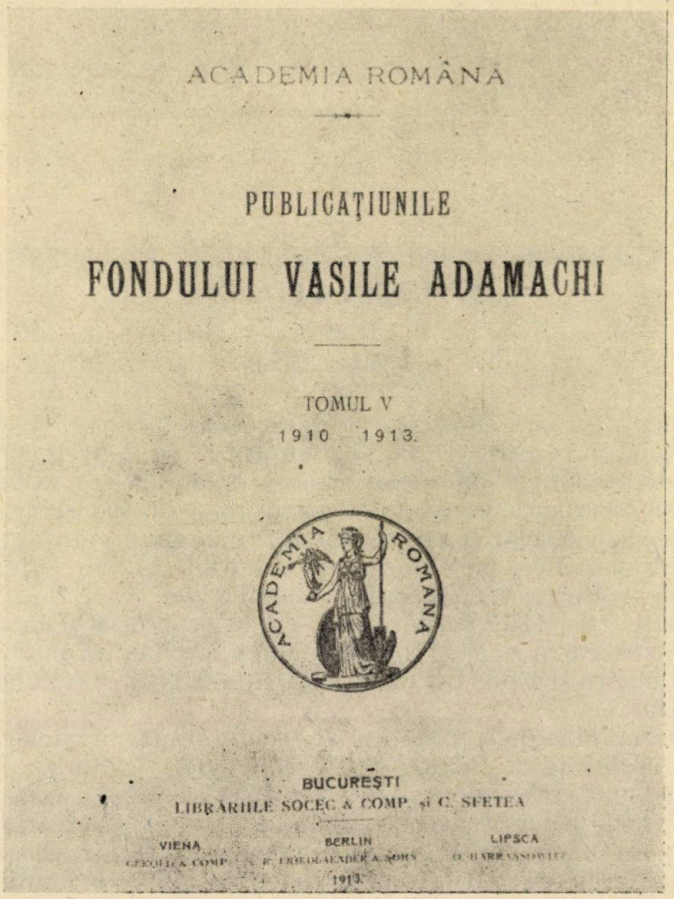
În această perioadă, Cristea Nicolescu-Otin, doctor inginer și profesor la Liceul militar de la Mănăstirea Dealului, realizează unele din primele lucrări de metalografie și analiză termică din Romînia. Ele apar în publicațiile fondului „Vasile Adamachi" ale Academiei Romîne, tomul V, 1910—1913 (fig. 1), sub titlurile: *Despre silicații sintetici de bismut* (p. 377 — 390) și *Contribuții la metalurgia antică a cuprului* (p. 397 — 473 + 6 planșe cu microfotografii de structuri).

Prima lucrare tratează o problemă de care se ocupase și Guertler. Anterior, C. Nicolescu-Otin a studiat și silicații de cupru în procesul metalurgic, rezultatele fiind publicate în *Metallurgie* (1911).

Lucrarea este un exemplu de utilizare a analizei termice în cercetarea cristalizării și transformărilor în stare solidă într-o epocă în care aceste

St. cerc. metalurg., tom. 9, nr. 2, p. 373—382, București, 1964.

cercetări erau încă la începuturile lor. În introducere (fig. 2), C. Nicolescu-Otin scrie de altfel: „Pînă în timpii din urmă, metalurgia nu era decît o artă; despre știință în obținerea metalelor nu putea fi vorba atîta timp


ACADEMIA ROMÂNĂ

PUBLICAȚIUNILE

FONDULUI VASILE ADAMACHI

TOMUL V

1910 1913.

ACADEMIA ROMÂNĂ

BUCUREȘTI

LIBRĂRIILE SOCEC & COMP. și C. SFETEA

VIENA

BERLIN

LIPSCA

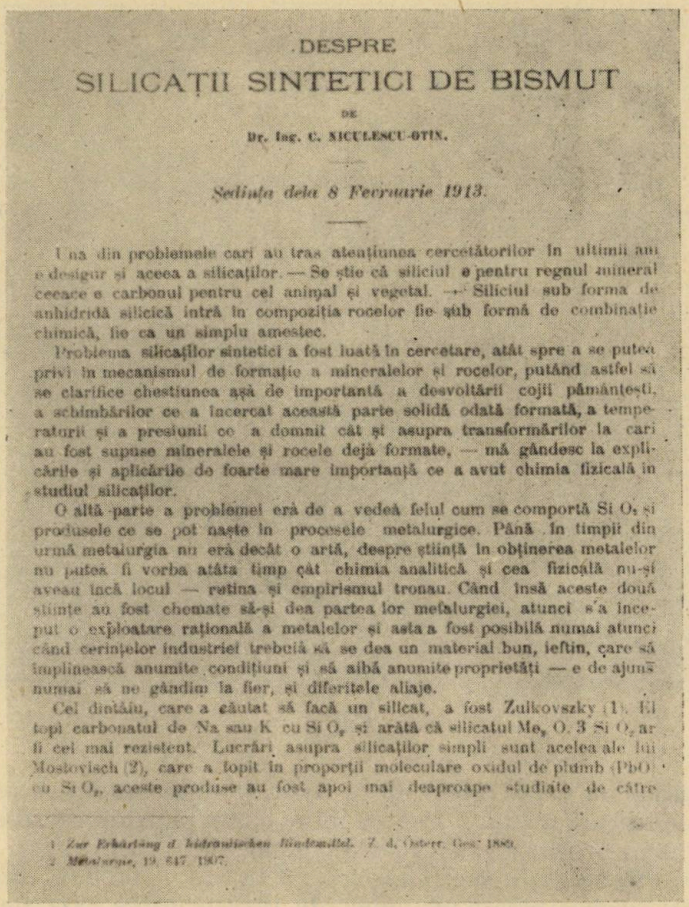
1913

Fig. 1

cît chimia analitică și cea fizicală nu-și aveau încă locul — rutina și empirismul tronau" (p. 377).

Silicații de bismut au fost obținuți din SiO_2 și Bi_2O_3, oxidul de bismut a fost luat de la firma Kahlbaum, iar anhidrida silicică a fost preparată de autor, pornind de la nisipul de la Herzogenrath lîngă Aachen. Topirea s-a efectuat în cuptor Haereus, iar temperaturile au fost măsurate cu pirometrul Le Châtelier. Pentru toate proporțiile $x\ Bi_2O_3 - y\ SiO_2$ s-au trasat curbele de răcire în diferite condiții de cristalizare. De asemenea s-a făcut și studiul metalografic al materialelor obținute, la examenul secțiunilor microscopice colaborînd și dr. Ionescu-Bujor. Lucrarea a fost executată în laboratorul de metalurgie al Școlii politehnice din Berlin-Charlottenburg

și comunicată întîi la Congresul Asociației pentru înaintarea și răspîndirea științelor (Tîrgoviște, septembrie 1911) și apoi la București, în ședința Academiei din 8 februarie 1913.



DESPRE

SILICAȚII SINTETICI DE BISMUT

DE

Dr. Ing. C. SICULESCU-OTIN.

Ședința dela 8 Februarie 1913.

Una din problemele cari au tras atențiunea cercetătorilor în ultimii ani e desigur și aceea a silicaților. — Se știe că siliciul e pentru regnul mineral ceeace e carbonul pentru cel animal și vegetal. — Siliciul sub forma de anhidridă silicică intră în compoziția rocelor fie sub formă de combinație chimică, fie ca un simplu amestec.

Problema silicaților sintetici a fost luată în cercetare, atât spre a se putea privi în mecanismul de formație a mineralelor și rocelor, putând astfel să se clarifice chestiunea așa de importantă a desvoltării cojii pământești, a schimbărilor ce a încercat această parte solidă odată formată, a temperaturii și a presiunii ce a domnit cât și asupra transformărilor la cari au fost supuse mineralele și rocele deja formate, — mă gândesc la explicările și aplicările de foarte mare importanță ce a avut chimia fizicală în studiul silicaților.

O altă parte a problemei era de a vedea felul cum se comportă $Si O_2$ și produsele ce se pot naște în procesele metalurgice. Până în timpii din urmă metalurgia nu era decât o artă, despre știință în obținerea metalelor nu putea fi vorba atâta timp cât chimia analitică și cea fizicală nu-și aveau încă locul — retina și empirismul tronau. Când însă aceste două științe au fost chemate să-și dea partea lor metalurgiei, atunci s'a început o exploatare rațională a metalelor și asta a fost posibilă numai atunci când cerințelor industriei trebuia să se dea un material bun, ieftin, care să împlinească anumite condițiuni și să aibă anumite proprietăți — e de ajuns numai să ne gândim la fier, și diferitele aliaje.

Cel dintâiu, care a căutat să facă un silicat, a fost Zulkovszky (1). El topi carbonatul de Na sau K cu $Si O_2$ și arătă că silicatul $Me_2 O . 3 Si O_2$ ar fi cel mai rezistent. Lucrări asupra silicaților simpli sunt acelea ale lui Moslovisch (2), care a topit în proporții moleculare oxidul de plumb (PbO) cu $Si O_2$, aceste produse au fost apoi mai deaproape studiate de către

1 *Zur Erhärtung d. hidraulischen Bindemittel.* Z. d. Österr. Ges. 1880.
2 *Metallurgie*, 19, 647, 1907.

Fig. 2

Autorul apare din lucrare ca posedînd o excepțională documentare, paralel cu deosebite calități de cercetător și cu o mare exigență în interpretarea rezultatelor experimentale. Astfel, pentru a se convinge de puritatea oxidului de bismut obținut, a determinat curbele de răcire în paralel cu cele pentru oxidul de la Kahlbaum, rezultînd o coincidență în cele mai mici amănunte. Sau un alt exemplu vădind spiritul său critic : „Deoarece Guertler întîmplător, prin topire în porțelan, a obținut o masă topită cu alte date termice și alte proprietăți ca în platină, am calculat de nu ar corespunde produsul obținut de el unui amestec molecular bine definit. În adevăr, oxidul de bismut cu 1,3% SiO_2 corespunde amestecului 10 $Bi_2O_3 \cdot SiO_2$ cu 1,28% SiO_2. Preparatul microscopic arată un agregat de cristale

foarte mici colorate în verde, galben-brun, anizotrope, cu birefringență ridicată $n_g - n_p$ uneori pînă la 0,140, fără a se observa urme de corp izotrop sau siliciu. Pare a ne găsi în fața unui individ bine definit. În privința

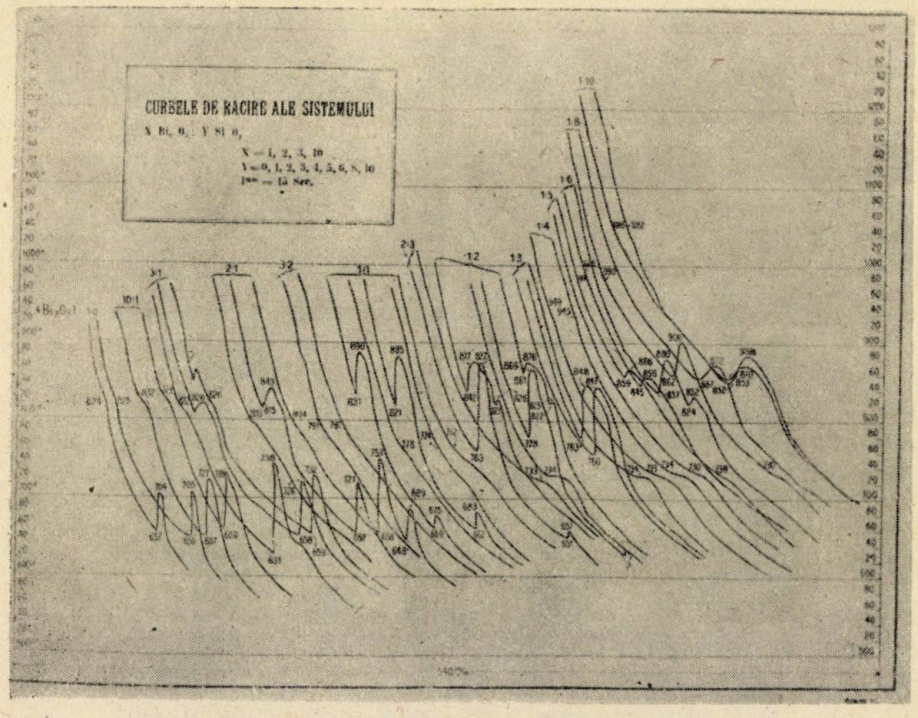


Fig. 3

acestui compus nu pot fi de acord cu Guertler și să admit că am de-a face cu o altă modificare a Bi_2O_3. Pentru mine e inexplicabil faptul că Guertler n-a observat la preparatul lui nici un punct de transformare. După cum vom vedea, toți silicații, începînd cu 2 : 3 în sus — cu 83% Bi_2O_3 —, sînt caracterizați tocmai printr-un punct de transformare care se urcă de la 657° pentru 2 : 3 pînă la 753° pentru 2 : 1, spre a se coborî apoi pînă la 728° la amestecul 10 : 1...” (p. 379).

Determinarea curbelor de răcire (fig. 3), interpretarea acestora și studiul procesului de cristalizare în diferite condiții (introducere de cristale în masa topită, amestecare continuă cu un fir de platină) au dus la stabilirea unei serii întregi de silicați sintetici, a proporțiilor de Bi_2O_3 și SiO_2 care corespund cu „indivizi chimici bine definiți“ și a proporțiilor care corespund la amestecuri. O dată cu punctele de transformare a fost studiat de asemenea fenomenul de suprarăcire (subrăcire), stabilindu-se silicații cu tendință mai mare la suprarăcire.

Studiul casurii preparatelor este prezentat precis, pe bază de fotografii (de exemplu fig. 4) și folosindu-se o terminologie modernă. De

exemplu: „...Se observă fețe rombice cu urmele de creștere ale cristalelor după simetria rombică. Casura arată că masa este formată din un agregat absolut omogen, de cristale lamelare dispuse dendritic și colorate

Fig. 4

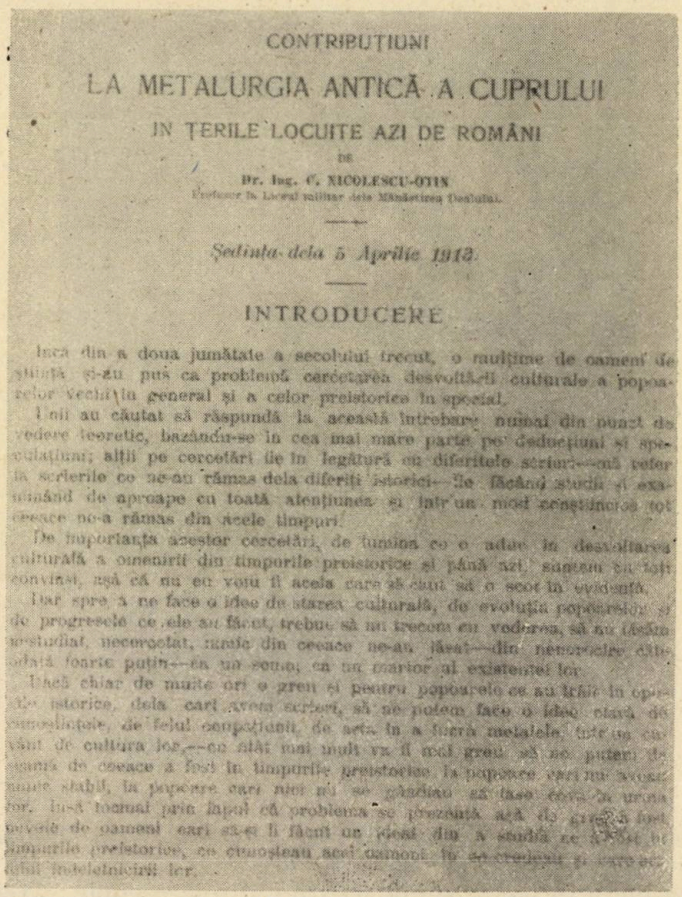
în galben-brun" (p. 381), „(011) plan de maclă..." (p. 387) sau „cu textura dendritică și clivaje..." (p. 389) etc.

Același lucru se poate spune de studiul microscopic: „La microscop se arată a fi format din două componente: un component incolor, anizotrop, în cristale prismatice ce se întretaie și cristale cu contururi neregulate formate din macle polisintetice, formînd cam 1/10 din total" (p. 383).

A doua lucrare (fig. 5), de proporții mari, este o importantă contribuție la istoria metalelor și, în același timp, reprezintă primele cercetări metalografice originale din țara noastră. Ea cuprinde studiul obiectelor metalice din cupru și aliajele lui descoperite pe teritoriul țării noastre, parte provenind de la Muzeul național din București (de sub conducerea lui Vasile Pârvan), parte de la doctorul C. I. Istrati, care a și încredințat studiul lui C. Nicolescu-Otin.

O deosebit de bogată documentare rezultă din referirile conținute în lucrare. În privința istoriei elaborării cuprului și aliajelor sale sînt citate studiile asupra obiectelor de cupru și bronz preistorice ale lui M. Berthelot,

E. Chandre, G. şi A. Mortillet, E. Cartaillac, H. şi L. Siret în Franţa, W. R. Wilde, I. Lubbock, Gladstone în Anglia, E. Pabst, Vorchow în Germania, Nilson în Suedia şi multe altele.



CONTRIBUŢIUNI

LA METALURGIA ANTICĂ A CUPRULUI

IN ŢERILE LOCUITE AZI DE ROMÂNI

DE

Dr. Ing. C. NICOLESCU-OTIN

Profesor la Liceul militar dela Mănăstirea Dealului.

Şedinţa dela 5 Aprilie 1913

INTRODUCERE

Inca din a doua jumătate a secolului trecut, o mulţime de oameni de ştiinţă şi-au pus ca problemă cercetarea desvoltării culturale a popoarelor vechi în general şi a celor preistorice în special.

Unii au căutat să răspundă la această întrebare numai din punct de vedere teoretic, bazându-se în cea mai mare parte pe deducţiuni şi speculaţiuni; alţii pe cercetări ţie în legătură cu diferitele scrieri—ună refer la scrierile ce ne-au rămas dela diferiţi istorici—ţie făcând studii şi examinând de aproape cu toată atenţiunea şi într'un mod ştiinţific tot ceeace ne-a rămas din acele timpuri.

De importanţa acestor cercetări, de tunica ce o aduc în desvoltarea culturală a omenirii din timpurile preistorice şi până azi, suntem cu toţi convinşi, aşa că nu eu voiu fi acela care să caut să o scot în evidenţă.

Dar spre a ne face o idee de starea culturală, de evoluţia popoarelor şi de progresele ce ele au făcut, trebue să ne trecem cu vederea, să nu dăm importanţă, necercetat, multe din ceeace ne-au lăsat—din nenorocire câte odată foarte puţin—ca un semn ca un martor al existenţei lor.

Încă chiar de multe ori e greu şi pentru popoarele ce au trăit în epoca istorică, dela cari avem scrieri, să ne putem face o idee clară de împrejurările, de felul cum ţesătura, de ex. în a lucra metalele, întru cât vine de cultura lor,—cu atât mai mult va fi mai greu să ne putem da seama de ceeace a fost în timpurile preistorice la popoare cari nu aveau nimic stabil, la popoare cari nici nu se gândeau să lase ceva în urma lor, lucrul numai prin faptul că problema se prezintă aşă de grea a fost pentru oameni cari au făcut un mare dintr'a studia ne [illegible] de timpurile preistorice, ce cunoşteau aceşi oameni în ce credeau şi care era [illegible] lor.

Fig. 5

În ce priveşte obiectele găsite în ţara noastră, primul care făcuse o analiză chimică asupra unui topor de bronz găsit la Predeal a fost dr. Köhler din Gröningen. Pentru Nicolescu-Otin se puneau următoarele probleme de elucidat:

— dacă obiectele de cupru şi bronz au fost fabricate la noi şi din materii prime proprii;

— în ce măsură cunoşteau vechii locuitori procesul metalurgic al cuprului şi alierea lui cu staniul.

Pentru aceasta a studiat obiecte găsite în grup (la Sinaia şi Spălnaca din Transilvania) şi altele disparate din diferite localităţi din ţară, grupate după conţinut în: Cu, Cu-Sn, Cu-Pb-Zn, Cu-Sn-Pb şi Cu-

Sn-Pb-Zn. Primele două categorii fac parte din epocile de cupru și bronz, ultimele aparțin epocii romane.

Determinarea impurităților s-a executat prin metoda electrolitică, iar „pentru studiul amănunțit al diferitelor aliaje s-a recurs la ajutorul metalografiei" (p. 401). Pentru fiecare obiect este făcut „studiul metalografic", utilizîndu-se diagramele de echilibru corespunzătoare.

Analizele metalografice (lustruire, examen microscopic) au fost făcute la laboratorul Școlii de poduri și șosele (actualul Institut politehnic din București). Probele au fost trimise pentru executarea fotografiilor la dr. ing. R. Kühnel de la Institutul de încercare a materialelor din Gross-Lichterfelde.

Lucrarea se remarcă printr-o uimitoare actualitate în ce privește terminologia științifică metalografică, metoda și interpretarea, de asemenea în ce privește modul de prezentare și cea mai mare parte dintre concluzii.

Termenii tehnici, care uneori și în lucrările de azi nu sînt încă cu precizie și consecvent utilizați, sînt în această veche lucrare cei mai corecți termeni, la care s-a ajuns azi după o îndelungată dezvoltare a științei metalelor. Citez cîteva exemple:

„Pentru a studia natura intimă a materialului, am făcut o secțiune metalografică (fig. 2, tab. II) (fig. 6, N.A.). Secțiunea se prezintă formată din cristale mari, parte din ele luminoase, parte întunecate din cauza orientării diferite ce o au în masă. Din cauză că As și Sb se prezintă ca o soluție solidă în cupru, avem o masă perfect omogenă" (p. 411).

„...Masă ce a fost iute răcită, așa încît n-a putut ajunge starea de echilibru. Se observă separări dendritice, formate de sistemul Cu și Sn cu mult Sn inclus, prezentînd un schelet luminos ce conține nichel" (p. 419).

Prezentarea diagramelor de echilibru utilizate în studiu, deși sub forma nedefinitivată și incompletă corespunzătoare epocii, arată cunoașterea amănunțită a ultimelor lucrări ale lui Heyn, Stansfield, Heykock și Neville, Roberts-Austen etc. De pildă, în diagrama Cu—Sn apărea un singur compus: Cu_3Sn. Interpretarea este însă foarte judicioasă: „...Dacă un bronz care a fost brusc răcit se observă la microscop, se vede ca fiind format din separări dendritice formate din Sn și Cu ce apar întunecate și care sînt bogate în cupru. Printre ramurile dendritelor se vede o altă masă, tot dintr-o soluție a Sn în Cu, însă mai puțin bogată în cupru ca precedenta și care la microscop apare luminată... Cînd însă răcirea se face încet, atunci se poate stabili un echilibru în masă și la microscop avem un cîmp format din un singur fel de cristale, diferit colorate din cauza orientării lor" (p. 431—432).

În lucrare se arată și rolul crescînd al metalografiei în industrie, în studiul proprietăților aliajelor:

„Se știe că un obiect metalic, fie el format din metalul simplu sau sub formă de aliaj, se compune dintr-o infinitate de cristale ce stau alipite unele lîngă altele și că proprietățile fizice, ca duritatea, maleabilitatea, rezistența opusă la rupere etc., depind, în afară de natura lor, de felul

cum sînt așezate aceste cristale, de mărimea lor... Aceste studii, în timpul din urmă, au căpătat o extindere așa de mare, încît nu se poate închipui instalație metalurgică unde să nu fie oameni speciali care să se ocupe cu structura metalului. Pentru aliaje în special, metalografia a lăsat cu mult în urmă chimia analitică, și studiul rezistenței materialului metalic nu se

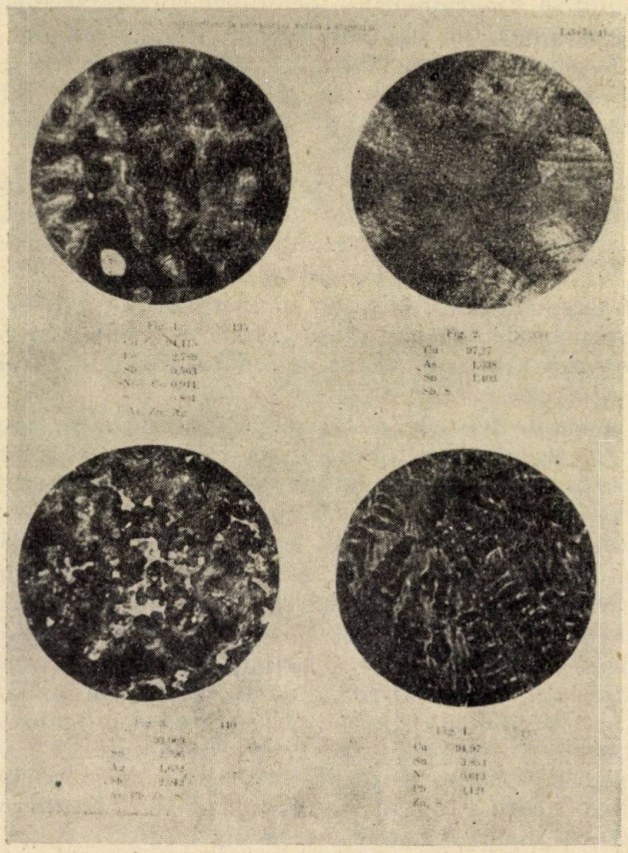


Fig. 6

poate închipui fără o prealabilă examinare metalografică". [Și mai departe : „... Prin diferite metode de corodare se obține o suprafață care are să reflecteze lumina diferit, după modul de aranjare a cristalelor, așa că, văzută la microscop, o astfel de suprafață se prezintă ca fiind formată din o mulțime de figuri destul de regulate spre a le putea determina ca fiind caracteristice pentru anumite compoziții metalice. Studii serioase întreprinse în această direcție au condus la rezultate surprinzătoare. Chiar o analiză în procente a componentelor se poate executa în timp foarte scurt și cu preciziune destul de mare" (p. 429).

În privința originii și apariției elaborării metalelor în sud-estul Europei sînt prezentate foarte documentat și critic părerile vechilor istorici greci și latini (Pliniu, Herodot, Lucrețiu etc.). Se arată istorisirea lui Thrasillos în legătură cu descoperirea fierului prin incendiul pădurilor și formarea de „rîuri de fier topit" din minele muntelui Ida și părerea lui Lucrețiu, în „De rerum natura", că astfel oamenii au cunoscut proprietățile de a se topi ale metalelor și apoi au învățat să extragă ei înșiși metalele din minereurile lor. În continuare însă autorul scrie, denotînd o concepție clară asupra dezvoltării societății :

„...Noi sîntem mai degrabă de părere că omul a căutat și caută întotdeauna să-și înlesnească mijloacele de trai tinzînd spre perfecționare, așa încît bronzul se datorește acestei tendințe naturale a lui" (p. 452).

În ultimele capitole ale lucrării se prezintă și întreaga metalurgie a cuprului [1]).

Pe baza analizei chimice și studiului metalografic al obiectelor și matelor cuproase se trag o serie de concluzii, ca de exemplu :

— cuprul din obiecte a fost extras la noi din minereuri de pe teritoriul țării noastre ;

— cei vechi cunoșteau perfect extracția cuprului (obiectele conțineau peste 99% Cu, concurînd cu cele obținute în epoca modernă). Cuprul romanilor nu era superior celui preistoric, conținînd chiar mai multe impurități ;

— din compoziția obiectelor rezultă existența a două mari centre metalurgice : unul în Baia de Aramă (Oltenia), caracterizat prin lipsa completă de Ag și Pb în piese, și altul în Transilvania, pentru care aceste elemente erau prezente în cupru ;

— în legătură cu proveniența obiectelor se trage concluzia : „Transilvania a fost furnizoarea întregii părți pînă dincolo de Viena, și toate obiectele găsite în Ungaria, Croația, Serbia etc. au fost confecționate aici", concluzie doar parțial verificată ;

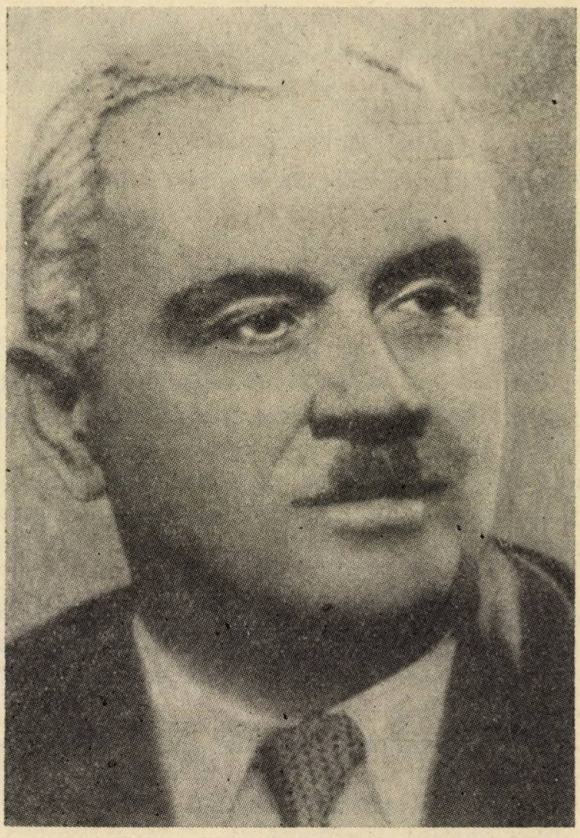
— vechii locuitori cunoșteau calitatea superioară a materialului obținut prin alierea cuprului cu staniu și chiar raportul proprietăților cu cantitatea staniului aliat. De asemenea cunoșteau tehnica turnării în tipare rezistente și durabile la mai multe întrebuințări.

Cristea Nicolescu-Otin, născut în 1879 la Ploiești, a studiat chimia, devenind apoi doctor inginer la Berlin-Charlottenburg. După 1918 a devenit profesor de chimie tehnologică la Universitatea din Iași, secția

[1]) Lucrarea cuprinde următoarele capitole :
Introducere ; Epoca de cupru ; Epoca de tranziție de la cupru la bronz ; Epoca de bronz ; Studiul obiectelor din epoca romană ; Descoperirea cuprului ; Trecerea de la cupru la bronz ; Extracția cuprului ; Extracția cuprului din sulfuri ; Prăjirea minereurilor de cupru în grămezi ; Topirea în cuptoare a minereurilor ; Arderea matei cuproase ; Încheiere.

de chimie aplicată, transformată apoi în 1937 în Institutul politehnic „Gheorghe Asachi". A încetat din viață în 1954 la București.

La catedra de chimie tehnologică unde i-a urmat lui Anastasie Obregia, C. Nicolescu-Otin a contribuit la organizarea primului labo-



Cristea Nicolescu-Otin
(1879—1954)

rator iar activitatea sa științifică s-a referit la industria pielăriei (tăbăcirea cu crom-tanin, materiile tanante și grase etc.), industria electro-chimică, industria cărbunelui și petrolului.

A luptat pentru înființarea Școlii politehnice din Iași al cărei rector a devenit mai tîrziu.

Deși a lucrat apoi în alt domeniu al științei, numele lui se leagă, după cum am văzut, de primele studii metalografice din țara noastră, primele începuturi ale cercetărilor metalurgice, care acum sînt un important factor de progres și dezvoltare a industriei noastre socialiste.

Primită la redacție la 14 aprilie 1964

UNELE ASPECTE ALE OBȚINERII COMPUSULUI SEMICONDUCTOR InAs

DE

ȘT. ZĂMÎRCĂ, N. PETRESCU, M. SOMEȘAN și M. PROTOPOPESCU

Compusul InAs face parte din clasa compușilor semiconductori A^{III} B^{V}. Alături de InSb, InAs ocupă un loc de frunte în ceea ce privește valoarea mobilității electronilor, prezentînd în același timp o valoare mică a lărgimii benzii de energii interzise, mărime din care decurg majoritatea proprietăților electrice și optice ale unei substanțe semiconductoare.

Caracteristicile esențiale ale compusului In As sînt : 1) lărgime redusă a benzii de energii interzise : $\Delta E = 0{,}36$ eV ; 2) energii de activare extrem de mici ale impurităților ; 3) mobilitatea purtătorilor de sarcini : $\mu_n = 20\,000 - 30\,000$ cm²/V.s ; 4) masă electronică efectivă mică : $m_e^* = 0{,}03\ m_e$.

Una din cele mai importante aplicații practice ale compusului In As o constituie utilizarea bazată pe punerea în evidență a efectului Hall [1], InAs prezentînd avantajele unei variații mici a proprietăților sale cu temperatura în comparație cu InSb (fig. 1).

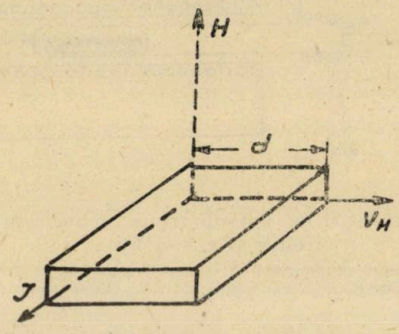


Fig. 1. — Apariția tensiunii Hall într-o probă din material semiconductor.

OBȚINEREA COMPUSULUI SEMICONDUCTOR InAs

InAs a fost preparat de numeroși cercetători [2], [3], [4], [5], [6], utilizîndu-se frecvent fie metoda sintezei directe, fie metoda sintezei zonare la temperatură ambiantă ridicată, uneori combinîndu-se aceste două metode.

St. cerc. de metalurg., tom. 9, nr. 2, p. 383 – 388, București, 1964

Obţinerea InAs este mai dificilă în comparaţie cu cea a InSb, deoarece, pe lîngă materii prime In şi As şi materiale auxiliare (cuarţ, grafit) de mare puritate chimică, reclamă menţinerea unui sistem închis cu presiune de vapori de As la temperatură ridicată (570—580°C). Cu toate că metodele de purificare înaintată a elementelor In şi As s-au perfecţionat considerabil, se pare că s-a atins o oarecare limită în ceea ce priveşte puritatea In As şi a valorilor parametrilor fundamentali ai acestuia. Cel mai frecvent se obţine compusul semiconductor InAs de tip n cu concentraţia purtătorilor de sarcini $n = 10^{16}-10^{17}$ cm^{-3} şi mobilitatea $\mu = 2.10^4$ $3{,}1.10^4$ cm^2/V.s la temperatura camerei (valorile maxime se obţin pentru monocristale de InAs).

PURIFICAREA MATERIILOR PRIME

Puritatea In şi As trebuie să depăşească valorile de 99,999% în greutate sau, pentru a reflecta mai bine esenţa proceselor de purificare, concentraţia impurităţilor din In şi As să fie sub 10 ppm.

Pentru obţinerea indiului de puritate avansată, în cadrul Centrului de cercetări metalurgice s-au aplicat succesiv trei metode de purificare : electroliza soluţiilor clorhidrice, vaporizarea impurităţilor volatile la temperaturi ridicate sub vid înaintat, topirea zonară. Metoda aplicată de noi pentru purificarea electrolitică a indiului a fost elaborată în anii trecuţi de un colectiv din C.C.M. [7].

În ceea ce priveşte volatilizarea impurităţilor în vid înaintat s-a aplicat metoda purificării avansate a indiului prin încălzirea în retorte de cuarţ la 900°C sub vid continuu de ordinul 10^{-4} mm Hg a unor lingouri de 750—800 g.

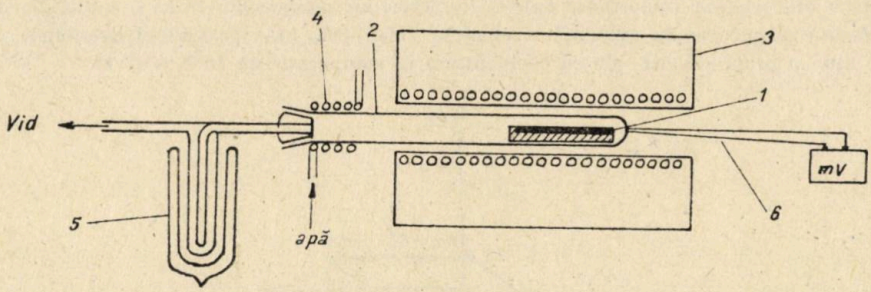


Fig. 2. — Schema instalaţiei de volatilizare a impurităţilor din indiu electrolitic (Zn, Cd, Pb) :

1 — nacelă de grafit cu indiu electrolitic ; *2* — retortă din cuarţ ; *3* — cuptor cu tub silită ; *4* — răcitor ; *5* — trapă de vid ; *6* — termocuplu PtRh.

Indiul a fost încărcat în nacele de grafit spectral pur, decapate anterior prin fierbere repetată în acizi foarte puri, spălare intensă cu apă deionizată, urmată de calcinare mai întîi în curent de clor la 1 000°C, apoi sub vid înaintat.

Schema instalaţiei de volatilizarea impurităţilor din indiu este dată în figura 2.

În urma aplicării acestei metode de purificare s-a obţinut indiu de puritate avansată 99,999% impurităţile Cd şi Zn, cu caracter acceptor în InAs, fiind îndepărtate peste limita

sensibilității analizei spectrale. Lingourile obținute au prezentat o suprafață argintie lipsită complet de urme de oxizi de indiu.

Purificarea indiului de impuritățile mai greu volatile Al, Cu, Mg, Fe etc. s-a făcut prin metoda topirii zonare într-o instalație special adaptată, prevăzută cu răcitoare mobile de ambele părți ale elementului de încălzire pentru stabilizarea zonei topite (fig. 3).

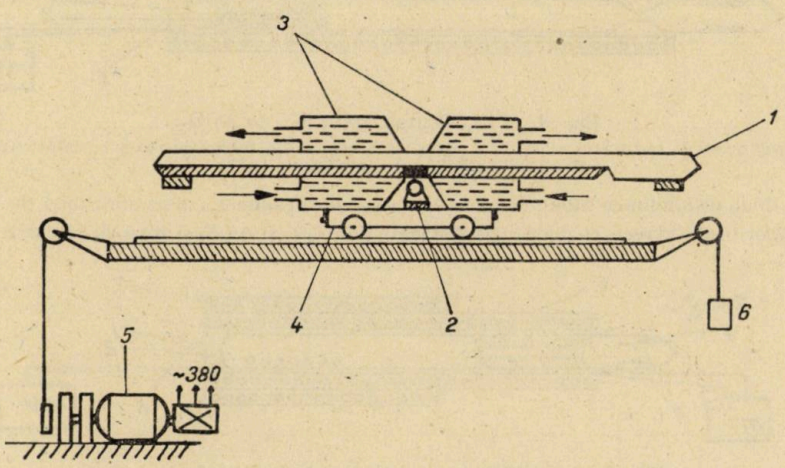


Fig. 3. — Schema instalației de topire zonară a indiului:
1 — Tub de cuarț acoperit cu carbon pirolitic + lingou de indiu; *2* — baghetă silită; *3* — răcitoare cu apă; *4* — cărucior; *5* — dispozitiv de antrenare; *6* — contragreutate.

Rafinarea zonară a indiului s-a efectuat în tuburi de cuarț acoperite cu carbon pirolitic și purificat prin calcinare în curent de clor și în vid în condițiile descrise mai sus, fie în nacele de grafit spectral pur, așa cum a fost obținut de la operația anterioară de volatilizarea impurităților sub vid.

Viteza de deplasare a zonei a fost de $6 \div 24$ mm/oră, la un raport $\frac{l}{L} = \frac{1}{10}$. După 10 treceri zonare s-a obținut în zona mediană a lingourilor de indiu o puritate de 99,999%, capătul final prezentînd urme de Al, Sn, Fe ($< 0{,}001\%$).

Pentru sinteza compusului InAs s-a folosit arsen produs de firma Johnson-Matthey, As 99,995%. Impuritatea predominantă în arsenul de calitate comercială este de obicei sulful, în limitele 0,12 la 30 ppm [8].

Purificarea avansată a arsenului reclamă deci îndepărtarea cît mai completă a sulfului (și a seleniului), impurități donoare în InAs, care nu pot fi eliminate din compusul respectiv prin topire zonară, datorită coeficienților lor de segregație nefavorabili $K_S = 1$ $K_{Se} = 0{,}9$.

Pentru purificarea avansată a arsenului s-a folosit metoda sublinării în vid în sistem închis. Operație preliminară a fost îndepărtarea As_2O_3 prin încălzire la 350°C timp de două ore (fig. 4).

După răcire înceată a cuptorului la temperatura camerei, condensul cu impuritățile respective a fost detașat de restul tubului, conținînd As cu luciu metalic argintiu.

Purificarea în continuare a arsenului s-a făcut într-o instalaţie compusă din cuptoare tubulare din cuarţ cu înfăşurări din rezistenţă din Kanthal A, controlîndu-se temperatura zonelor de volatilizare şi condens a arsenului (fig. 5).

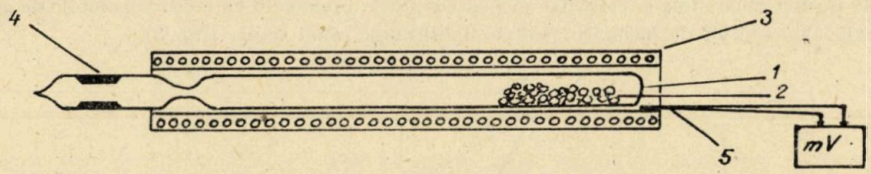


Fig. 4. — Purificarea arsenului de oxizi :
1 — tub de sticlă razotherm vidat ; *2* — arsen ; *3* — cuptor din tuburi de cuarţ cu înfăşurare din sîrmă de Kanthal A ; *4* — condens de As_2O_3.

În final, pe lungimea tubului se observă trei zone de condens a arsenului, zona de condens a impurităţilor (capătul rece) cu două inele distincte de As_2O_3 şi As_2S_3 şi zona cu resturile de arsen.

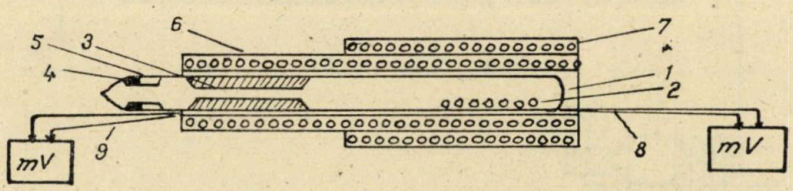


Fig. 5. — Purificarea arsenului prin sublimare :
1 — tub de sticlă razotherm vidat ; *2* — resturi de arsen din încărcătura iniţială (≈ 20%) ; *3* — condens de arsen ; *4* — condens de impurităţi ; inel negru de As_2S_3 ; *5* — condens de impurităţi ; inel alb de As_2O_3 ; *6* — cuptor pentru 400°C ; *7* — cuptor pentru 550°C ; *8*, *9* — termocuple Pt-Pt-Rd.

Operaţia de purificare înaintată a arsenului a fost continuată prin executarea a încă 2—3 sublimări în condiţiile descrise anterior.

SINTEZA InAs

Prepararea InAs este dificilă, deoarece reclamă menţinerea unui sistem închis cu presiune de vapori de arsen la temperaturi ridicate care să permită reacţia de formare şi topirea compusului.

Trebuie să se ţină seama de faptul că InAs se descompune la temperaturi ridicate, presiunea vaporilor de arsen fiind de 0,33 atm. la 943°C [9].

S-au aplicat două metode de sinteză : sinteza directă în două cuptoare şi sinteza zonară cu temperatură ambiantă ridicată.

Sinteza directă a compusului InAs s-a făcut într-o instalaţie compusă din două cuptoare (fig. 6). Cuptorul *1* a fost încălzit la 970°C, iar cuptorul *2* la 570—580°C. După o menţinere de 12 ore s-a răcit mai întîi cuptorul *1* la 650°C, apoi ambele cuptoare, concomitent pînă la temperatura camerei. Încărcătura de arsen a fost în exces cu 2 g faţă de cantitatea stoechiometrică, iar ca vas de reacţie s-a folosit o fiolă de cuarţ cu două compartimente, în care s-au introdus cantităţile iniţiale de In şi As închise, separat sub vid 10^{-4} mm Hg după purificare prealabilă de oxizii respectivi prin distilare. În continuare, cele două compartimente au fost puse în legătură prin spargerea peretelui despărţitor.

Fiola cu compusul InAs astfel obţinut a fost introdusă într-o instalaţie special amenajată pentru sinteza şi rafinarea zonară la temperatură ambiantă ridicată (fig. 7).

Pentru rafinarea zonară a compusului InAs s-au făcut cinci treceri cu viteza de 24 mm/oră, la un raport $\frac{l}{L} = \frac{1}{10}$ temperatura ambiantă fiind menținută la 580°C.

Determinarea caracteristicilor semiconductoare mai importante ale compusului InAs s-au efectuat pe probe cu dimensiunile $1 \times 3 \times 10$ mm.

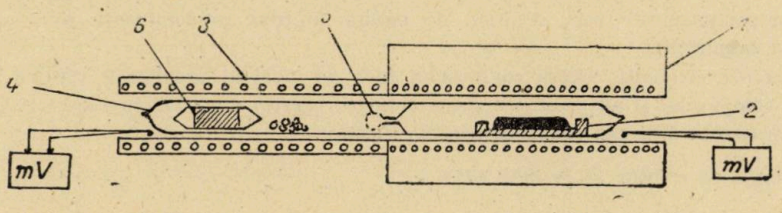


Fig. 6. — Sinteza directă a compusului InAs :
1 — cuptor pentru 970°C ; *2* — nacelă de grafit cu InAs ; *3* — cuptor pentru 570 — 580°C ; *4* — fiolă vidată din cuarț ; *5* — perete despărțitor ; *6* — corp de spargere din cuarț.

Valorile caracteristicilor InAs obținute pentru primele șarje experimentale au fost cuprinse în limitele următoare :

$\sigma = 74-247\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$

$R_H = 20-30\ \text{cm}^3/\text{C}$;

$\mu = 1\,500-7\,000\ \text{cm}^2/\text{V.s}$.

Tipul de conductibilitate *p* sau *n* al șarjelor de InAs a fost apreciat pe baza semnului forței termoelectromotoare.

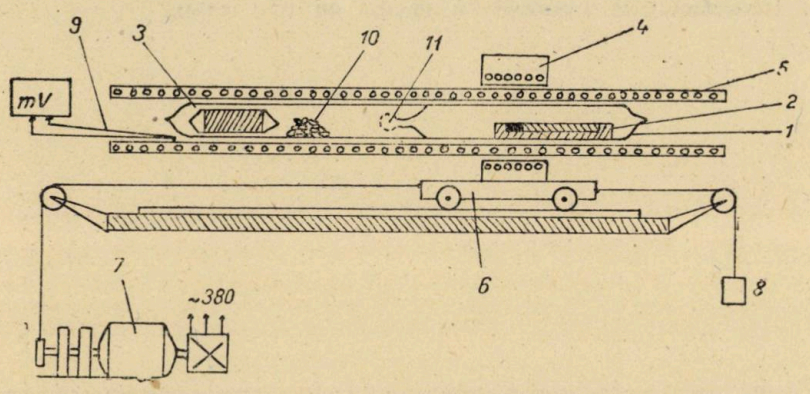


Fig. 7. — Sinteza zonară la temperatură ambiantă ridicată a compusului InAs :
1 — fiolă vidată din cuarț ; *2* — nacelă de grafit cu InAs ; *3* — corp de spargere din cuarț ; *4* — cuptor pentru 970°C ; *5* — cuptor din tuburi de cuarț cu înfășurare din sîrmă de Kanthal A pentru temperatura ambiantă 570 — 580°C ; *6* — cărucior ; *7* — dispozitiv de antrenare ; *8* — contra greutate ; *9* — termocuplu Pt-PtRd ; *10* — rezervor de arsen la 570 — 580°C ; *11* — perete despărțitor.

Toate probele au rezultat de tip *n*. Constanta Hall, R_H, a fost determinată prin măsurători în cîmp magnetic continuu de 6 700 Oe. Curentul de alimentare a fost de 10—100 mA.

Contactele ohmice au fost realizate fie cu pastă de argint coloidal, fie cu indiu metalic sub flux de clorură de zinc.

Determinarea rezistivităţii electrice s-a efectuat cu ajutorul unui compensator, prin metoda celor patru sonde la temperatura de 20°C, pe aceleaşi probe la care s-au făcut măsurătorile constantei Hall.

Valorile mobilităţii purtătorilor de sarcini au fost calculate pe baza formulei $\mu = R_H \cdot \sigma$ cm²/Vs iar concentraţia purtătorilor de sarcini din relaţia $R_H = \frac{1}{\mu e}$ cm³/C, factorul de proporţionalitate care depinde de natura difuziei predominante fiind egal cu 1 (difuzie pe impurităţi).

Lucrările efectuate asupra compusului InAs au elucidat problemele dificile legate de obţinerea compusului şi au creat premisele obţinerii acestui material cu caracteristici corespunzătoare pentru folosirea lui în dispozitive electronice.

Primită la redacţie la 20 mai 1964

BIBLIOGRAFIE

1. В. П. Жузе, А. Р. Регель, *Технические применения эффекта Холла*. Вып. II, Серия Полупроводники, Ленинград, 1957.
2. H. B. Briggs, R. F. Cummings, A. I. Hrostowski, M. Tannenbaum, Phys. Rev., **93**, 912 (1954).
3. T. C. Harman, A. L. Goering, A. C. Beer, Phys. Rev., **104**, 1562 (1956).
4. R. H. Harada, A. T. Strauss, J. Appl. Phys., **30**, 121 (1959).
5. B. Effer, J. Electrochem. Soc. **108**, 357 (1961).
6. F. Gans, I. Lagrenaudie, P. Sequi, Compt Rend., **231**, 310–313 (1953).
7. M. Petrescu, V. Trită, St. cerc. metalurg., **VII**. *2* (1962).
8. G. R. Antell şi colab., *Semiconductor Melting*. Report *99*, Phys. Soc. London (1956).
9. H. J. Hrostowski, M. Tannenbaum, Physica, **20**, 1064 (1954).

UNELE CONSIDERAȚII ASUPRA STUDIULUI EXPERIMENTAL AL STRUCTURII ȘI AL PROPRIETĂȚILOR METALELOR ȘI ALIAJELOR ÎN STARE LICHIDĂ

DE

I. IDRAGOMIR

GENERALITĂȚI

În metalurgie, adeseori au loc procese eterogene complexe, la care participă un număr mare de faze (lichide, solide și gazoase). Este firesc că pentru a pătrunde în esența acestor procese, a stabili particularitățile lor termodinamice și cinetice sînt necesare date cu privire la structura și la proprietățile fizice ale fazelor reactante. După cum se știe, studiul experimental al proprietăților fizice ale fazelor solide și gazoase nu prezintă dificultăți deosebite. În schimb, lichidele, care ocupă un loc intermediar între corpurile solide și cele gazoase, pun în fața experimentatorului probleme dificile cînd este vorba de a li se stabili caracteristicile structurale calitative sau cantitative. Din acest motiv, pînă în prezent n-a fost elaborată o teorie generală a stării lichide. Ipotezele emise pînă în prezent sînt departe de a avea un caracter general și, în cea mai mare parte, concordă în măsură destul de redusă cu datele experimentale.

În ultimii 50 de ani a fost publicat un mare număr de lucrări consacrate studiului experimental al structurii lichidelor, mai ales de natură organică. Foarte puține lucrări de acest gen au fost consacrate însă studiului structurii metalelor și aliajelor în stare lichidă. Acest lucru este explicabil, căci cele mai multe metale și aliaje au un punct de fuziune mai mult sau mai puțin ridicat, ceea ce creează mari dificultăți pentru experimentator.

O serie de autori au încercat să extindă metoda analizei structurale cu raze X și asupra lichidelor. Trebuie remarcat însă că, dacă aceasta a dat rezultate bune în domeniul lichidelor cu temperatură joasă de topire (apropiată de temperatura ambiantă), apoi în domeniul metalelor, și mai ales al aliajelor metalice în stare lichidă, greutățile experimentale și de interpretare a rezultatelor reprezintă în prezent bariere serioase în calea efectuării lucrărilor de acest gen.

Rezultate mult mai concludente se pot obține pe această linie pe calea studierii experimentale a proprietăților fizice și fizico-chimice sensibile la modificările structurale. Printre

19 — c. 3138 St. cerc. metalurg., tom. 9 nr. 2, p. 389—398, București, 1964.

acestea se numără în primul rînd viscozitatea, conductivitatea electrică, permeabilitatea magnetică, densitatea şi tensiunea superficială. Pe baza analizei acestor proprietăţi se pot trage interesante concluzii asupra structurii metalelor şi aliajelor în stare lichidă.

STRUCTURA ŞI PROPRIETĂŢILE LICHIDELOR

De obicei, corpurile solide, fiind încălzite, se transformă în vapori nu prin sublimare, ci trecînd prin faza de stare lichidă. Aşadar, starea lichidă a materiei este intermediară între cea solidă şi cea gazoasă.

Datorită dezvoltării teoriei cinetice şi a mecanicii cuantice, în ultimul timp s-au realizat progrese însemnate în fudamentarea teoretică a proprietăţilor gazelor şi corpurilor solide.

Corpurile solide sînt caracterizate printr-o energie potenţială mare, datorită prezenţei unor forţe importante care menţin moleculele în general într-o ordine bine stabilită.

Gazele se caracterizează prin energie potenţială mică şi forţe de coeziune reduse, care admit o repartizare haotică a moleculelor în spaţiu.

Lichidele, avînd valori mijlocii ale energiei potenţiale şi forţe de coeziune moderate, nu se caracterizează nici printr-o ordine perfectă, ca cea a cristalelor, nici prin repartizarea haotică a moleculelor la gaze.

În primele lucrări consacrate lichidelor, acestea erau considerate ca gaze puternic compresate. Acest fel de a privi lichidele se baza pe faptul că gazele compresate şi lichidele posedă o serie de proprietăţi comune, care pot fi descrise într-un interval larg de temperatură printr-o ecuaţie termodinamică unică. Lucrările efectuate în ultimul timp au dovedit însă că, cel puţin la temperaturi apropiate de temperatura de solidificare, este mai corect să se facă analogie între lichide şi corpurile solide şi nu între lichide şi gaze. Într-adevăr, la topire, majoritatea substanţelor îşi schimbă relativ în mică măsură proprietăţile fizice. Astfel, volumul specific al celor mai multe substanţe simple creşte la topire doar cu 10%. În cazul metalelor, această creştere este de numai aproximativ 3% (3,52% în cazul fierului pur [1]).

De asemenea, căldura latentă de topire este de obicei foarte mică în comparaţie cu căldura de vaporizare. Aceasta denotă că topirea nu influenţează (în comparaţie cu vaporizarea) în mare măsură energia de interacţiune a atomilor (moleculelor).

O altă dovadă a apropierii dintre lichide şi corpurile solide o constituie proprietăţile mecanice ale lichidelor. M. O. Kornfeld şi M. M. Rîvkin [2] au observat că dacă sarcina este aplicată cu viteză mare, ruperea jetului de metal lichid are un caracter fragil, ca şi în cazul corpurilor solide. S-a stabilit de asemenea că lichidele posedă o anumită duritate şi compresibilitate.

După cum s-a arătat la începutul articolului de faţă, în ultimele decenii s-au făcut încercări de a aplica analiza structurală cu raze X şi la lichide. Concluziile asupra structurii obiectivului studiat se formulează pe baza analizei curbelor de distribuţie radială a atomilor, care prezintă de obicei o serie de maxime şi minime (fig. 1). Aria delimitată de primul maxim corespunde cifrei medii de coordonaţie K.

În problema structurii lichidelor, o deosebită contribuţie au avut G. W. Stewart şi colaboratorii [3], [4], [5], V. I. Danilov şi şcoala formată în jurul lui [6], [7], [8], [9], P. Debye [10], [11], Ia. I. Frenkel [12] şi alţii.

Pe baza materialului experimental acumulat pînă în prezent, au fost emise cîteva teorii ale stării lichide. Astfel, conform teoriei cvasicristaline, susţinută de J. Prins [13], H. Mark [14] şi O. Kratky [15], în lichide există grupări de atomi, molecule sau ioni în cadrul cărora se poate vorbi de o anumită ordine .Aceste grupări (cvasicristale) se întind pe distanţe de cîteva

zeci de angströmi. Pe lîngă aceste grupări se presupune că există însă şi atomi sau molecule disparate, care apar în urma fluctuaţiilor termice (lucru care nu e posibil în cazul cristalelor). Cu alte cuvinte, în apropiere de punctul de topire, lichidele constau, după această teorie, din cvasicristale, caracterizate prin distribuţia ordonată a atomilor, moleculelor sau ionilor, şi din elemente disparate, aflate, în stare de continuă migrare.

Cvasicristalele ca formă structurală a lichidelor la temperaturi apropiate de temperatura de solidificare nu posedă limite precise de separare şi de aceea nu pot fi considerate ca fază în sens termodinamic. În partea centrală, ordinea în amplasarea atomilor este maximă şi scade spre periferie.

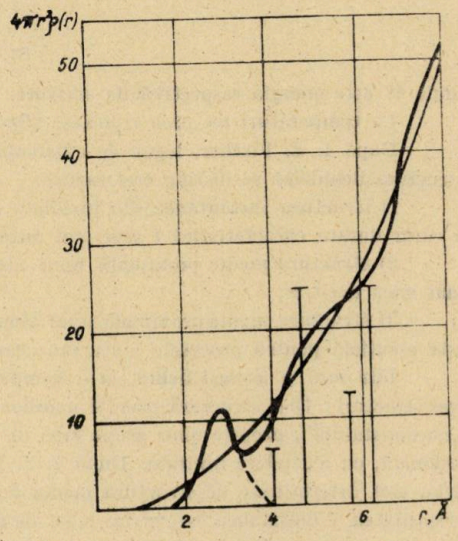


Fig. 1. — Curba de distribuţie a atomilor în aluminiul topit (700°C).

Elemente cu totul noi au fost aduse în teoria stării lichide de către Ia. I. Frenkel [16] W. Altar [17], Fürth [18] şi Eyring [19] [20], care au introdus noţiunea de vacanţe la alcătuirea modelului structural al lichidelor. Noţiunea însăşi de vacanţă nu a avut aceeaşi interpretare la autorii citaţi mai sus. Astfel, Fürth asemăna vacanţa cu o bulă de vapori care se deplasează în masa lichidului, iar H. Eyring, în primele sale lucrări, nu făcea deosebire între vacanţele din lichide şi vacanţale mobile din reţeaua cristalină. În prezent, prin denumirea generală de vacanţe (în lichide) se subînţeleg diferite interstiţii mai mari sau mai mici între molecule, fără formă şi dimensiuni bine determinate, şi care pot apărea, creşte, diminua şi dispărea. Ele se deplasează prin închiderea într-un anumit loc şi apariţia într-altul.

În strînsă legătură cu teoria vacanţelor se află teoria „roiurilor" sau „coloniilor", după care aranjamentul ordonat al moleculelor (atomilor, ionilor) în lichide nu se limitează numai la vecinii imediaţi [21]. Periodicitatea se poate extinde la volume mari. Lichidul conţine grupări de atomi (molecule, ioni) mai mari sau mai mici (aşa-numitele „roiuri" sau „colonii"), în limitele cărora aranjamentul atomilor este apropiat de cel existent în corpul solid respectiv. Aceste „roiuri" („colonii") nu sînt invariabile în timp, ci se nasc şi dispar în permanenţă. Atomii care au aparţinut unor „colonii" pot trece în altele, în care axele de simetrie ale moleculelor au o poziţie diferită.

Dinamismul accentuat al „coloniilor", pe de o parte, şi durata mare a expunerii cu raze X, pe de altă parte, nu permit obţinerea imaginii structurii lichidului într-un moment dat.

După Danilov [8], dimensiunile „coloniilor" sînt funcţie în primul rînd de temperatura lichidului, adică de energia agitaţiei termice a atomilor (moleculelor, ionilor), iar caracterul aranjamentului atomilor în interiorul lor depinde, după toate probabilităţile, de „forma", adică de simetria cîmpului de forţă al atomilor, şi de energia interacţiunii lor.

Privind prin această prismă topirea, ea ne apare ca un proces de diviziune a moleculei unice (adică a cristalului) într-o serie de microdomenii, de aceasta fiind legată şi o redistribuţie a densităţii electronilor ca urmare a ruperii unor legături şi a consolidării altora.

I. Z. Fischer [22], [23] consideră că mişcarea atomilor în lichid constă din salturi activate relativ rare dintr-o poziţie de echilibru în alta şi din oscilaţiile termice care au loc între aceste salturi. Se presupune deci existenţa a două perioade : τ_0 — perioada medie a oscilaţiei atomilor în poziţia temporară de echilibru şi τ — durata medie a intervalului dintre două salturi.

Perioadele τ_0 şi τ sînt legate prin relaţia

$$\tau \approx \tau_0 \cdot e^{\frac{W}{KT}} \tag{1}$$

unde W este energia respectivă de activare.

La temperaturi nu prea ridicate, $\tau \gg \tau_0$.

După I. Z. Fischer, legat de existenţa celor două perioade caracteristice şi τ_0, în structura lichidelor se disting trei cazuri :

1) structura instantanee din imediata apropiere a unui atom, proprie proceselor rapide, a căror durată caracteristică t este mai mică decît τ_0 ;

2) structura medie proximală unui atom a cărei durată t este mai mare decît τ_0, dar mai mică decît τ ;

3) structura medie proximală unui atom a cărei durată este foarte mare ($t \gg \tau$) şi care este esenţială pentru procesele lente sau echilibrate.

Într-unul şi acelaşi lichid, la o temperatură suficient de joasă, se poate vorbi despre trei structuri : 1) o structură practic neordonată ; 2) o structură instantanee de durată mică, „cvasicristalină", proprie unor grupe mici de atomi, şi 3) o structură medie radială, proximal ordonată, cu extindere limitată. După I. Z. Fischer, numeroase proprietăţi cinetice ale lichidelor sînt determinate de structura medie a acestora. Mecanismul proceselor care determină viscozitatea şi difuziunea este strîns legat de mişcarea atomilor în intervalul de timp τ.

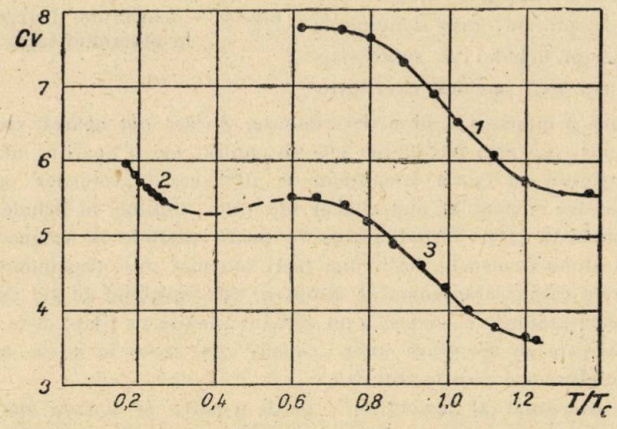


Fig. 2. — Variaţia căldurii specifice a unor fluide în funcţie de temperatura echivalentă (T/Tc). *1* — aer ; *2* — mercur ; *3* — argon.

Pe lîngă teoriile de mai sus au mai apărut şi altele, dintre care merită a fi amintită teoria lui Mie [24], care are la bază presupunerea că, la temperaturi apropiate de temperatura de topire, lichidele pot fi considerate ca un sistem de oscilatori armonici, care pot să-şi modifice continuu poziţia. Pornind de la această presupunere, Mie a obţinut o serie de ecuaţii cu ajutorul cărora se pot exprima diferite proprietăţi ale lichidelor simple la temperaturi joase. La tem-

peraturi ridicate, aceste ecuaţii nu concordă cu realitatea. De exemplu, datele experimentale [25] arată că căldura specifică la volum constant (C_v) nu este constantă, după cum cere teoria lui Mie, ci la început scade cu creşterea temperaturii, trece printr-un minim şi un maxim, iar la temperaturi mai ridicate scade intens (fig. 2).

În concluzie, trebuie menţionat că nici una din teoriile emise pînă în prezent nu reuşesc să explice toate proprietăţile fizice ale lichidelor. Aceasta se datoreşte în mare măsură lipsei de material experimental, mai ales în domeniul metalelor şi aliajelor.

ANALIZA FIZICO-CHIMICĂ CA MIJLOC DE EXPLORARE A STRUCTURII METALELOR ŞI ALIAJELOR ÎN STARE LICHIDĂ

După cum s-a arătat mai sus, studiul proprietăţilor fizice şi fizico-chimice ale lichidelor a devenit un concurent viabil al analizei cu raze X în ceea ce priveşte studiul structurii lichidelor, mai ales cînd este vorba de lichide cu temperatură ridicată de solidificare. Numărul proprietăţilor sensibile la modificările structurale este destul de mare (viscozitatea, conductivitatea electrică, permeabilitatea magnetică, tensiunea superficială, densitatea etc.).

După A. Z. Golik [26], datele difractometrice nu pot caracteriza integral structura moleculară a substanţelor în stare lichidă, deoarece caracterul agitaţiei termice a moleculelor, proprietăţile fizice ale lichidelor depind nu numai de poziţia reciprocă a moleculelor, ci şi de caracterul interacţiunii dintre molecule, de felul legăturilor dintre molecule (acestea nu pot fi elucidate prin metode difractometrice). De aici rezultă importanţa analizei fizico-chimice pentru investigaţiile de ordin structural în cazul lichidelor.

Pentru stabilirea particularităţilor structurale ale lichidelor se foloseşte metoda politermelor şi metoda izotermelor. În primul caz se studiază relaţia dintre proprietăţile fizice şi temperatură, compoziţia rămînînd neschimbată. Această metodă a dat rezultate deosebit de interesante mai ales în cazul substanţelor cu proprietăţi semiconductoare, care-şi modifică în mod variat proprietăţile în funcţie de temperatură, dar a fost aplicată cu succes şi la studiul altor substanţe. Pe scară mai largă se foloseşte însă metoda izotermelor. O mare contribuţie la clasificarea izotermelor au adus A. E. Dunstan [26], N. S. Kurnakov [27], N. A. Trifonov [28] şi alţii.

După cum au arătat numeroasele lucrări efectuate în acest domeniu, proprietăţile fizice amintite mai sus sînt în cea mai mare parte determinate de natura ordinii apropiate în care se află dispuse moleculele (atomii, ionii) în masa lichidului. Particularităţile structurale se reflectă, de obicei, pe izoterme sub forma unor aşa-numite „puncte caracteristice" (maxime, minime, inflexiuni, discontinuităţi etc.). Felul „punctului caracteristic" este determinat de particularităţile structurale ale substanţei examinate.

Spre exemplu, de regulă, existenţa în stare lichidă a unei cvasicombinaţii chimice (cvasimolecule) în care forţele de coeziune sînt mari este marcată pe izoterma viscozitate-compoziţie chimică printr-un maxim mai mult sau mai puţin proeminent. Cînd forţele de coeziune în interiorul cvasimoleculelor sînt relativ mici, prezenţa lor este marcată printr-un maxim puţin proeminent, o inflexiune sau frîngere a izotermei viscozităţii. Prezenţa unor grupări cvasimoleculare în sistemul lichid cercetat se manifestă de cele mai multe ori şi printr-un maxim pe curba variaţiei energiei de activare a curgerii în funcţie de compoziţia chimică sau prin frîngerea curbei variaţiei energiei libere de activare a curgerii în funcţie de compoziţia chimică (la temperatură constantă).

F. Sauerwald și A. Bienias [29] au stabilit prezența unor maxime pe izoterma viscozității unor aliaje binare ca Cu-Sb, Cu-Sn, la care în stare solidă, prin analiza cu raze X, s-a scos în evidență existența unor combinații intermetalice ca Cu_3Sb, Cu_2Sb, Cu_6Sn, Cu_3Sn, Cu_6Sn_5 etc. Un fenomen similar a fost observat de E. G. Șvidkovski [30] la sistemele Sn—Pb și Sn-Bi.

B. M. Turovski [31], care a studiat viscozitatea și conductivitatea electrică a aliajelor din sistemul Fe-Si, a constatat prezența pe izoterma viscozității și rezistivității electrice a unor maxime corespunzătoare compușilor chimici FeSi și $FeSi_2$, ceea ce dovedește că și în stare lichidă se mențin grupări cvasimoleculare de tipul amintit.

Studiul viscozității și conductivității electrice a dus la stabilirea unor interesante particularități ale aliajelor Fe—C—O la concentrațiile de 0,2 și 2% C. Se presupune că la aceste concentrații au loc modificări esențiale ale structurii aliajelor Fe—C—O în stare lichidă, lucru care se reflectă asupra izotermelor viscozității și conductivității electrice.

Importante date cu privire la structura aliajelor în stare lichidă pot fi obținute prin studiul experimental al variației tensiunii superficiale, în funcție de compoziția chimică, la temperatură constantă.

Studiul fenomenelor superficiale are o mare importanță pentru metalurgie. În prezent se poate considera ca ceva bine stabilit că, în numeroase procese care au loc la elaborarea fontei și oțelului, la extragerea și rafinarea metalelor neferoase, fenomenele care au loc la limita de contact dintre faze au un rol important și uneori chiar un rol hotărîtor.

După cum se știe, elementele superficial-active tind să se acumuleze la suprafața de separare între faze, unde ele au o concentrație mult mai mare decît în interiorul masei lichide. Este evident deci că mersul proceselor de înlăturare a unui element dăunător din oțel (de exemplu sulful sau fosforul) depinde în foarte mare măsură de gradul de activitate superficială manifestat de elementul respectiv în raport cu metalul de bază (fierul), întrucît aceste procese au loc în general tocmai în limita dintre faze (oțel-zgură, oțel-oxigen etc.).

S-a stabilit de asemenea că ordinea în care se oxidează elementele însoțitoare ale fontei la afinarea ei în convertizoare este determinată în foarte mare măsură de proprietățile superficial-active ale acestor elemente.

Elementele superficial-active au însușirea de a reduce tensiunea superficială a lichidului în care sînt adăugate. Deci la temperatură constantă se obține, făcînd adaosuri progresive din elementul superficial activ, o izotermă, care nu este altceva decît reprezentarea grafică a funcției $\sigma = f(C)$, unde σ este tensiunea superficială a lichidului și C — concentrația elementului superficial activ.

Pe baza curbei $\sigma = f(C)$ și a relației $a = f(C)$ se poate calcula adsorbția elementului superficial activ pe suprafața de separare între faze, după formula lui Gibbs:

$$G = -\frac{a}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{da}, \qquad (2)$$

unde

G este adsorbția exprimată în $g \cdot mol/cm^2$;

a — activitatea termodinamică a elementului superficial-activ;

$\frac{d\sigma}{da}$ — activitatea superficială a elementului;

R — constanta universală a gazelor.

Pe de altă parte, suprafaţa care revine în stratul superficial unei molecule este dată de expresia

$$A = \frac{1}{G \cdot N},$$

unde

A este suprafaţa ce revine unei molecule în stratul superficial presupus monomolecular;
G — adsorbţia, $g \cdot mol/cm^2$
N — numărul lui Avogadro.

Pe baza valorii lui A se pot face unele aprecieri cu privire la forma în care se află elementul superficial activ în stratul superficial (ca atom liber, sub formă de cvasimolecule rezultate din unirea lui cu atomii componentului de bază etc.). Pentru aceasta se face o comparaţie între valoarea lui A şi aria secţiunii transversale a atomului elementului superficial-activ sau a reţelei cristaline a diferitelor combinaţii chimice (în stare solidă) între acest element şi componentul de bază. Trebuie menţionat însă că pentru a se obţine rezultate pe această cale este necesar să se lucreze în condiţii ideale, adică materialele folosite să aibă un grad foarte ridicat de puritate. Pe lîngă aceasta trebuie cunoscută activitatea termodinamică a elementului superficial-activ, ceea ce nu este totdeauna posibil. Cînd acest element se găseşte în cantitate mică, activitatea lui poate fi înlocuită prin concentraţie, ceea ce uşurează calculele.

Mergînd pe această cale, Van Tzin-Tan [32], în urma studiului experimental al tensiunii superficiale în sistemul Fe-S la temperatura de 1 550°C a stabilit că aria corespunzătoare unei molecule în stratul superficial este egală cu $11{,}38 \cdot 10^{-16}$ cm². Această cifră este foarte apropiată de aria secţiunii transversale a ionului de sulf ($10{,}24 \cdot 10^{-16} cm^2$), ceea ce a determinat pe autor să tragă concluzia că în stratul superficial sulful se află sub formă de MnS.

Rezultate mai concludente se obţin însă pe calea măsurării tensiunii superficiale într-un interval larg de concentraţii ale elementului superficial-activ. Exemplele de aplicare cu succes a acestei metode sînt destul de numeroase. Astfel, studiind variaţia tensiunii superficiale în sistemul Fe-Si, P. V. Gheld şi colaboratori [33] au constatat că izoterma tensiunii superficiale se frînge la un conţinut de siliciu egal cu 34% (fig. 3). Acest lucru se explică, după părerea autorilor de mai sus, prin aceea că în stratul superficial se adsoarbe nu siliciul elementar, ci grupări cvasimoleculare de tipul combinaţiei chimice FeSi. Această presupunere se află în concordanţă şi cu rezultatele obţinute prin alte metode (de exemplu prin metoda forţei electromotrice).

Fenomene similare au fost observate şi în sistemul înrudit Mn-Si. Curba variaţiei tensiunii superficiale în funcţie de conţinutul de siliciu se frînge la o compoziţie corespunzătoare în stare solidă combinaţiei chimice MnSi. Prin urmare, topirea combinaţiei chimice MnSi nu duce la modificări structurale radicale. Ordinea proximală în faza lichidă păstrează o mare parte din caracteristicile ordinii proprii cristalelor de MnSi.

Rezultate similare au fost obţinute şi în cazul altor sisteme, ca, de exemplu, Cu-Al şi Ni-Al [34]. Pe baza rezultatelor obţinute s-a ajuns la concluzia că în aliajele topite respective este posibilă prezenţa unor grupări cvasimoleculare de tipul $AlCu_3$ şi NiAl.

Întrucît e greu de presupus că un element oarecare se află în stratul superficial sub o altă formă decît în volum, concluziile cu privire la forma în care se află elementul în stratul superficial pot fi în mod evident extinse şi asupra întregii mase lichide, ceea ce este foarte important din punctul de vedere al posibilităţii de a determina sub ce formă se află elementele în diferite aliaje.

În prezent există o părere unanimă că structura şi proprietăţile lichide sînt în strînsă legătură cu densitatea lor. Deşi în momentul de faţă dispunem de numeroase date cu privire la densitatea diferitelor substanţe, totuşi studiul aprofundat şi sistematic al densităţii, mai ales

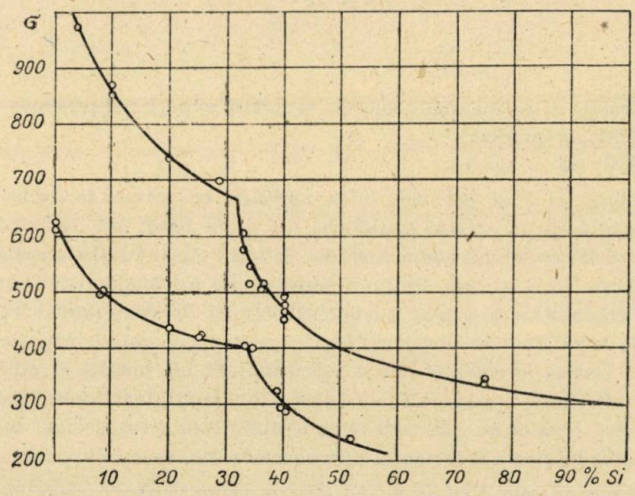


Fig. 3. — Izoterma tensiunii superficiale (σ_1) şi interfazice (σ_{12}) la aliajele de fier şi siliciu la limita de separare cu hidrogenul, respectiv cu zgura (1480°C.)

a substanţelor în stare lichidă, a fost început relativ recent. Dacă măsurarea densităţii lichidelor la temperatura ambiantă în general nu prezintă dificultăţi, în schimb problemele practice ridicate de determinarea densităţii metalelor şi aliajelor, mai ales la temperaturi înalte, sînt adeseori foarte dificile. Aşa se explică numărul mic de lucrări efectuate pînă în prezent în acest domeniu.

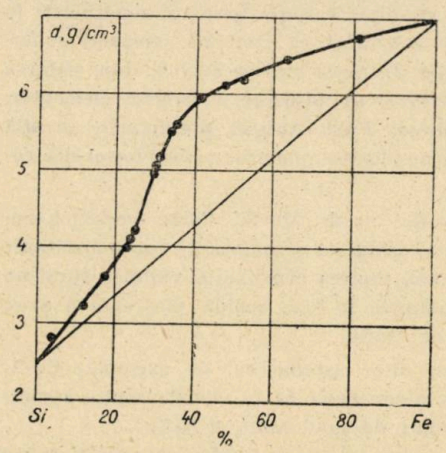


Fig. 4. — Izoterma densităţii aliajelor de fier şi siliciu la 1500°C.

Mixiunea a doi componenţi în stare lichidă este însoţită de obicei de anumite efecte volumice. Lucrările efectuate în acest sens au arătat [35] că între efectul termic al mixiunii ΔH şi modificările de volum ΔV există o corelaţie strînsă. Întrucît ΔH caracterizează, în ultimă instanţă, mărimea forţelor de coeziune dintre componenţii soluţiei, iar ΔH este legat de ΔV, modificările de volum reprezintă un indice al fenomenelor care se petrec la formarea soluţiei din componenţii ei.

În cazul cînd la formarea soluţiei din componenţi aceştia din urmă nu reacţionează între ei, $\Delta H = 0$ şi densitatea variază cu compoziţia în mod aditiv. Dacă însă componenţii intră în reacţie, $\Delta H \neq 0$ şi variaţia densităţii în funcţie de compoziţie prezintă abateri pozi-

tive sau negative de la legea aditivităţii. Un exemplu de acest fel ni-l oferă sistemul Fe—Si. Adăugarea fierului în siliciul topit şi încălzit la 1 500°C (fig. 4) duce la o compresiune relativă a soluţiei formate, respectiv la abateri pozitive ale densităţii faţă de linia care reprezintă variaţia aditivă a densităţii. Gradul maxim de compresiune (36%) este atins la un conţinut de siliciu egal cu 34%, adică celui corespunzător substanţei FeSi. Aceasta constituie încă o dovadă în plus că în aliajele Fe—Si în stare lichidă interacţiunea dintre fier şi siliciu duce la formarea unor grupări cvasimoleculare de tipul compusului chimic FeSi. În sistemul Ni—Si, grupările cvasimoleculare sînt similare compusului chimic Ni_2Si.

După cum au arătat unele cercetări mai recente, efectul de volum ΔV (respectiv compresiunea relativă a soluţiei) depinde nu numai de mărimea forţei de interacţiune dintre componenţi, ci şi de felul coordonării atomilor în stare solidă şi lichidă.

Din cele expuse mai sus reiese că studiul experimental al proprietăţilor fizice şi fizico-chimice deschide largi căi de explorare a structurii metalelor şi aliajelor în stare lichidă.

Rezultatele obţinute în acest domeniu sînt deosebit de importante atît pentru teoria stării lichide, cît şi pentru interpretarea a numeroase fenomene care au loc la elaborarea diferitelor aliaje importante pentru metalurgie.

Primită la redacţie la 15 Aprilie 1964

BIBLIOGRAFIE

1. A. D. KIRSCHENBAUM, I. A. CAHILL, Trans. Metallurg. Soc. A.I.M.E., *224*, 8616—819 (1962).
2. М. О. КОРНФЕЛЬД, М. М. РЫВКИН, Журнал экспериментальной и теоретической физики, 9, 593 (1939).
3. Г. В. СТЕВАРТ, Успехи химии, I, 5 (1932).
4. G. W. STEWART, Journ. Chem. Phys., *2*, 147 (1934).
5. G. W. STEWART, Journ. Chem. Phys., 2, 558 (1934).
6. В. И. ДАНИЛОВ, *Рассеяние рентгеновских лучей в жидкостях*, ОНТИ 1935.
7. В. И. ДАНИЛОВ, И. В. РАДЧЕНКО, Журнал экспериментальной теоретической физики, **7**, *3*, 115 (1935).
8. В. И. ДАНИЛОВ, *Рассеяние рентгеновских лучей в жидкостях и строение жидкости*, în *Строение и физические свойства вещества в жидком состоянии*, Киев, 1954.
9. В. И. ДАНИЛОВ, *Строение и кристаллизация жидкости*, Киев, 1956,
10. П. ДЕБАЙ, Украинский физический журнал, **14**, 7 (1934)
11. П. ДЕБАЙ, idem, **21**, 120 (1939).
12. Я. И. ФРЕНКЕЛЬ, *Кинетическая теория жидкостей*, Москва-Ленинград, 1959.
13. J. PRINS, Zeitschr. f. Phys., **56**, 617 (1929).
14. H. MARK, idem, **54**, 505 (1929).
15. O. KRATKY, idem, **34**, 482 (1933).
16. J. FRENKEL, Zeitschr. f. Phys., **35**, 652 (1926).
17. W. ALTAR, J. Chem. Phys., **4**, 577 (1936).
18. FÜRTH, Proc. Cambr. Phil. Soc., **37**, 252 (1941).
19. H. EYRING, J. Chem. Phys., **4**, 283 (1936).
20. S. GLASTONE, K. LAIDLER, H. EYRING, *The theory of rate processes*, New York — London, 1941.
21. G. W. STEWART, R. M. MARREY, Phys. Rewue, **30**, 282 (1927).
22. И. З. ФИШЕР, *Статистическая теория жидкостей*, Физматгиз, 1961.
23. И. З. ФИШЕР, Известия Академии наук СССР, ОТН, Металлургия и топливо, *6*, (1960).
24. Mie, Ann. für Physik, **II**, 657 (1903).

25. EUCKEN, HANK., Z. Physical Chemie, **A 134**, 161 (1928).
26. A. E. DUNSTAN, Z. Physical Chemie, **49**, 590 (1904); **51**, 732 (1905).
27. Н. С. КУРНАКОВ, Введение физико- химический анализ, Москва-Ленинград, 1940.
28. Н. А. ТРИФОНОВ, în culegerea: *Вязкость жидкостей и коллоидных растворов*, Москва-Ленинград, 1944.
29. F. SAUERWALD, A. BIENIAS, Zs. Allgem. Chem., **161**, 51 (1927).
30. E.G. ŞVIDKOVSKI, *Unele probleme ale viscozităţii metalelor în stare lichidă*, Moscova, 1955.
31. Б. М. ТУРОВСКИ, А. П. ЛЮБИМОВ, Известия Вузов, Черная Металлургия, *1,2,5* (1960).
32. ВАН ТЗИН-ТАН, Р. А. КАРАСЕВ, А. М. САМАРИН, Известия АН СССР, Металлургия и топливо, *2*, (1960).
33. П. В. ГЕЛЬД, А. В. ЗАИМСКИХ, Н. Н. СЕРЕБРЕННИКОВ и Ю. П. НИКИТИН, Журнал прикладной химии, *25*, 687 (1952).
34. В. Н. ЕРЕМЕНКО, В. И. НИЖЕНКО, Ю. В. НАЙДИЧ, Известия Академии наук СССР, ОТН, Металлургия и топливо, *3*, (1961).
35. O. KNBASCHEWSKI, E. EVANS, *Termochimia în metalurgie*, Metallurghizdat, 1954.

RECENZII

ADALBERT KOCHENDÖRFER, *Physikalische Grundlagen der Formänderungsfestigkeit der Metalle* (Bazele fizicii ale rezistenței la deformație a metalelor). Verlag Stahleisen M.B.H. Düsseldorf, 1963, 55 p.

Lucrarea *Bazele fizice ale rezistenței la deformație a metalelor* a profesorului A. Kochendörfer de la Institutul Max Planck de cercetare al metalelor feroase din Düsseldorf prezintă, sub o formă unitară și concisă, la un înalt nivel științific, cunoștințele actuale despre procesul complex și viu disputat al deformării plastice și al ruperii metalelor.

Procesele fizice din cursul deformării plastice a metalelor au fost studiate sistematic abia în ultimul timp. Rezultatele remarcabile obținute în acest domeniu al fizicii metalelor prezintă interes nu numai pentru fizicieni, ci și pentru specialiștii din industria producătoare și cea prelucrătoare de metale și mai ales pentru cei ce se ocupă cu cercetarea caracteristicilor mecanice ale metalelor în scopul utilizării lor raționale.

Lucrarea cuprinde două părți. Prima parte este consacrată expunerii deformării plastice a monocristalelor metalelor pure și a aliajelor. Se arată că pentru descrierea deformării plastice a metalelor trebuie să se ia în considerare defectele existente în rețeaua cristalină ideală, în special șirul „vacanțelor", care formează liniile de dislocare și că mișcarea acestora în planele de lunecare, sub acțiunea forțelor exterioare, constituie mecanismul elementar al lunecărilor în cristale. Deformația plastică macroscopică necesitînd deplasarea unui număr mare de linii de dislocare, majoritatea lor sînt generate chiar în cursul deformării de așa-numitele surse Franck-Read. În continuare se arată că mișcarea liniilor de dislocare este un proces termic activat și, drept urmare, tensiunea tangențială critică τ_{cr}, la care se demarează deformația plastică, scade cu creșterea temperaturii. Pe de altă parte, mișcarea dislocărilor este frînată de o serie de obstacole, cum ar fi de exemplu interacțiunea dintre liniile de dislocare, atomii străini care intră în soluția solidă a metalului de bază etc., ceea ce provoacă creșterea însemnată a tensiunii critice τ_{cr}. Un interes deosebit îl prezintă prezența unei limite de curgere aparente la fierul α, care se explică prin desprinderea în mod brusc a liniilor de dislocare de norii — formați din atomi de carbon și azot — care-i înconjoară, precum și a cauzelor care duc la dispariția acestui fenomen.

Partea a doua a lucrării este consacrată analizei rezistenței la deformare a metalelor policristaline și a procesului ruperii. Aici se arată că suprafețele limită dintre grăunții metalelor policristaline constituie obstacole suplimentare în calea mișcării liniilor de dislocare și deci rezistența la deformație — tensiunea corespunzătoare unei anumite deformații plastice — a unui metal policristalin poate fi considerată ca sumă a două componente: o componentă

datorită prezenței suprafețelor limită și o componentă corespunzătoare grăunților individuali. Dintre acestea, prima este indepedentă, iar a doua crește cu creșterea deformației plastice. În legătură cu problema ruperii, autorul arată că impuritățile din metale au un efect determinant asupra capacității de deformație a metalelor și deci și asupra ruperii. Fisura de rupere fragilă într-un metal pornește din locurile în care s-a produs o însemnată îngrămădire a liniilor de dislocare și unde, totodată, din cauza orientării nefavorabile a planelor de lunecare deformația este împiedicată, iar tensiunea normală ajunge la o valoare ridicată.

Lucrarea nu tratează în lumina noilor teorii comportarea metalelor la solicitări statice de lungă durată la temperaturi ridicate și nici fenomenul ruperii la solicitări variabile, ceea ce însă nu micșorează nicidecum valoarea și actualitatea deosebită a lucrării.

Lucrarea este o sinteză în care autorul — ca fizician — s-a străduit să prezinte problema rezistenței la deformație a metalelor în lumina teoriilor celor mai noi, pentru ingineri, într-o formă ușor accesibilă. În această direcție autorul a reușit pe deplin. Lucrarea conține o bibliografie bogată, trimiteri în text la lucrările respective — aproape exclusiv de autori germani și anglosaxoni — prin care cei care doresc să aprofundeze studiul acestor probleme beneficiază de competința și erudiția autorului. Lucrarea, unică în felul ei în literatura mondială, poate fi recomandată spre consultare și studiere tuturor celor care se ocupă de acest domeniu.

Șt. Nădășan

E. SOMMER und E. PLÖCKINGER, *Elektrostahlerzeugung* (Fabricarea oțelului în cuptoare electrice).
Verlag Stahleisen Düsseldorf; Ed. 2 lărgită și complet refăcută 1964, DIN C5, XIII/558 300 p. și 82 tabele; DM 78.

Primul cuptor electric pentru elaborarea oțelului s-a pus în funcțiune în 1906, iar în 1962 producția mondială de oțel electric a atins circa 40 mil tone, peste 11% din producția totală de oțel, ceea ce dovedește importanța oțelului electric în economia mondială și justifică apariția unei lucrări care tratează toate aspectele elaborării oțelului electric.

Cele XX capitole ale lucrării tratează construcția cuptoarelor electrice de diverse tipuri, inclusiv cele cu vid, materialele refractare utilizate în construcția acestora, procesele metalurgice care stau la baza elaborării oțelurilor electrice, materiile prime folosite, tehnologia elaborării în cuptoare cu arc și în cele de inducție bazice și acide, arătînd caracteristicile metalurgice și de exploatare a diverselor tipuri de cuptoare, precum și diversele tehnologii de turnare. Cartea cuprinde, de asemenea, cîte un capitol despre cuptoarele electrice în turnătoria de fonte, cenușie și maleabilă și despre economicitatea oțelăriilor electrice.

Lucrarea reprezintă o sinteză a bazelor metalurgice, electrotehnice și economice, a practicii elaborării oțelurilor în cuptoare electrice și a domeniilor conexe ale acestei subramuri, preconizînd o colaborare fructuoasă între oțelarii de această specialitate și specialiștii din alte domenii interesate. Din acest motiv ea se adresează metalurgilor — teoreticieni și practicieni — de la oțelăriile electrice, proiectanților, constructorilor de mașini, specialiștilor în fabricarea electrozilor și a materialelor refractare și electroenergeticienilor.

Cartea a apărut ca volumul 8 în seria monografiilor din domeniul metalurgiei, editată de Editura Stahleisen și reușește să prezinte într-o formă inedită stadiul actual al problemelor

legate de elaborarea oţelurilor electrice. Ea pune la dispoziţia celor ce se interesează de ansamblul acestei probleme, de un interes major pentru economia mondială, o lucrare valoroasă cu o bibliografie de 345 titluri grupate pe capitole, rezultatele obţinute în uzine şi laboratoare de cercetare, interesante atît pentru producători cît şi pentru consumatori. Aspectele ştiinţifice ale problemelor sînt prezentate concis şi foarte clar.

Cartea trebuie considerată un preţios ajutor, avînd caracter de manual, orientat mai mult în direcţia practicii oţelarilor care lucrează în această specialitate. Figurile şi fotografiile sînt ireproşabile. De altfel trebuie menţionat, ca un fapt important pentru cititorii de altă limbă, că lucrarea este scrisă într-un stil curgător şi de o claritate exemplară.

Şt. Nădăşan

D. L. Mc. BRIDE and T. E. DANCY, *Continuos Casting* (Turnarea continuă). Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York 1962, 255 p., 108 fig., 27 tab.

Lucrarea conţine 8 conferinţe prezentate la sesiunea din toamna anului 1961 a Institutului american al inginerilor mineri, metalurgi şi petrolişti, de comitetele de chimie-fizică a fabricaţiei oţelului şi de prelucrări mecanice, din divizia fontă-oţel.

Din aceste 8 conferinţe, 4 prezintă dezvoltarea turnării continue în Europa, 2 prezintă examinarea barelor şi ţevilor laminate din bare turnate continuu şi 2 prezintă aspectele generale ale modificărilor structurilor turnate, prin forjare, laminare şi prin deformare rapidă.

Practica şi dezvoltarea turnării continue în Europa este cea mai amplu tratată (100 p., 12 fig., 9 tab.). Se prezintă caracteristicile celor 16 instalaţii-pilot principale din toată lumea, clasificarea tipurilor de procedee de turnare continuă după modul de lucru al cristalizorului şi un tablou complet cu caracteristicile tehnologice ale tuturor celor 56 de maşini de turnat continuu cu 128 de fire (34 în funcţiune cu 66 de fire şi 22 în curs de construire cu 62 de fire) din întreaga lume.

Caracteristica principală a unei maşini fiind capacitatea oalei de turnare, lucrarea prezintă clasificarea interesantă a capacităţilor acestor instalaţii, însumate pe tipurile principale :

Tip sovietic	484 t,	din care 351 t	în funcţiune, 133 t în construcţie
Mannesmann-Böhler	337 t,	din care 212 t	în funcţiune, 125 t în construcţie
BISRA	62 t,	din care 2 t	în funcţiune, 60 t în construcţie
CONCAST	532 t,	din care 266 t	în funcţiune, 266 t în construcţie
Alţii	26 t,	din care 1 t	în funcţiune, 25 t în construcţie
TOTAL	1 442 t,	din care 833 t	în funcţiune, 609 t în construcţie

Practica producţiei este prezentată pe aceste tipuri în mod separat, cu trăsăturile specifice respective (construcţie pe verticală, organizarea oalei şi a pîlniei de turnare, a cristalizorului, a mecanismului de reglarea nivelului de oţel în cristalizor, organizarea duşurilor de răcire şi a cilindrilor de extracţie).

Se menţionează că secţiunea maximă realizată este la Dillingen (Germania de vest) de 2 120 × 203 mm.

Se expune în mod critic tipurile de oale de turnare, tipurile de cristalizor, aspectul metalurgic al produselor turnate, cu analiza defectelor posibile şi provenienţa lor, folosind prezentarea sub formă de tabele sinoptice comparative.

Tendințele de dezvoltare indică dimensiunea transversală de 90 mm ca minimă pentru barele turnate; peste această dimensiune se poate mări numărul firelor (3 pînă la 100 mm, 4 pînă la 140 mm și 8 peste 140 mm), ceea ce condiționează și capacitatea minimă a oalei de turnare (12, 30, 120 t). De asemenea se preferă curbarea barelor de la poziția verticală de turnare la poziția orizontală pentru tăierea segmentelor lungi și subțiri, rămînînd în poziție verticală profilele mari. Ameliorarea controlului temperaturilor, a preîncălzirii pîlniei de turnare, măsurarea consumului de apă de răcire, controlul presiunii cilindrilor de extracție prin dispozitive electronice și dimensionarea orificiului de turnare la pîlniile fără dop, ca și ameliorări în detalii mecanice, în instrumentare și automatizare și în fundamentarea științifică a turnării continue, constituie obiectivele urmărite de constructori și tehnologi.

Aspectele metalurgice și operative ale produselor turnate continuu sînt puse în corelație cu temperatura topirii, după compoziția aliajului ce se toarnă și cu condițiile de răcire, arătînd modalitatea evitării defectelor (fisuri distorsiuni) provenite din abaterile de la valorile critice ale acestor parametri, obținute experimental.

O conferință este dedicată practicii turnării de la convertizorul cu oxigen de la Dillingen, cu o instalație tip Concast (firul curbat), descrisă în elementele sale funcționale importante, prezentînd și o operație completă de turnare, cu fotografii și comentarii foarte interesante.

Se prezintă ca noutate instalația cu cristalizor multiplu (secțiunea segmentată prin strangulări, în 3—5 compartimente comunicante, permițînd o răcire mai rapidă, deci o producție în bare de secțiune mică comparabilă cu aceea în bare de secțiune mare (brevet Weybridge), fără complicația firelor multiple; separarea în bare de secțiune mică se face după operația de tăiere la lungime.

Toate produsele obținute prin turnare continuă au fost studiate sub aspect calitativ și găsite superioare celor obținute prin turnarea clasică.

Progresul realizat în turnarea continuă în ultimii ani a creat o atmosferă favorabilă acestui procedeu și explică introducerea lui în industrie într-un ritm ce se accelerează și cu capacități mărite, tinzînd la unități de 0,5 la 1 milion t/an.

Deformarea plastică prin forjare și laminare a produselor turnate arată efectul diferitelor variabile (poziția din lingou, dimensiunile lingoului, rezistența, segregația, laminarea transversală etc.) asupra relației dintre temperatura de lucru, ductibilitate și tenacitate.

De asemenea, efectul vitezelor mari de deformare a oțelurilor turnate, la temperaturi de lucru înalte, asupra rezistenței și ductilității (alungirii la rupere) pune în evidență existența unor valori critice de la care aceste caracteristici cad brusc; interpretarea fenomenului face apel la observații metalografice care constată prezența fracțiunilor intercristaline.

P. Dumitrașcu

GARY GERARD and P. T. STROUP, *Extractive metallurgy of aluminium* (Metalurgia extractivă a aluminiului). Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York — London, 2 vol., 1963

Metalurgia aluminiului a luat în ultimele decenii o dezvoltare care a depășit cu mult creșterea producției celorlalte metale neferoase. În prezent, prin producția anuală în jur de 5 milioane tone, aluminiul este cel mai important metal neferos. Astfel se explică progresul tehnic realizat în ceea ce privește extracția metalului din minereuri.

Lucrarea recenzată prezintă într-o formă concentrată (2 vol. : primul de 355 p. și al doilea de 572 p.) principalele referate și discuții purtate la Simpozionul din 18—22 februarie 1962, ținut la New York sub auspiciile Societății metalugice a institutului american de inginerie minieră, metalurgică și petrolieră (A.I.M.M.E.) secția de metalurgie extractivă.

Referatele cuprinse în volumul I, care tratează despre extragerea aluminei, sînt grupate în 4 capitole : Capitolul I tratează într-un singur referat despre problemele mineralogice ale bauxitei. Al doilea capitol, care tratează despre *Principii de bază în proiectare ale procesului Bayer*, cuprinde cinci referate, dintre care de interes deosebit este cel referitor la ultimele progrese realizate în procesul Bayer. În celelalte referate se prezintă metode de calcul și date experimentale pentru proiectarea utilajelor de dezagregare, decantare, spălare.

În capitolul II, despre *Chimismul procesului Bayer*, sînt prezentate șapte referate în care se dau elemente noi cu privire la unele proprietăți și comportări ale substanțelor ce rezultă în procesul Bayer (sodalit, nămoluri roșii, soluție de aluminat de sodiu, hidroxidul de aluminiu). Sînt studiate în special viscozitatea, greutatea specifică, concentrațiile de echilibru ale diferitelor soluții, precum și mecanismul reacțiilor care au loc în decursul ciclului Bayer.

Capitolul următor (cap. III) include, sub titlul de *Operații unitare*, cinci referate, în care se tratează despre calcinarea bauxitelor și a aluminei în cuptoare rotative și în strat fluidizat și despre dezagregarea bauxitelor monohidrate în autoclave cu funcționare continuă.

În cele două referate ale ultimului capitol (IV), care se intitulează „Procedee noi", se prezintă metoda de recuperare a aluminei din minereuri prin procedeul cu acid sulfuric, precum și metoda de extracție a aluminei din argile diasporice prin tratare cu sulfat de amoniu.

Conținutul volumului al II-lea este împărțit în nouă capitole, care cuprind 40 de referate ce tratează problemele extracției aluminiului.

În cele patru referate ale primului capitol, intitulat *Studii experimentale ale procesului electrolitic*, se prezintă cercetările executate de referenți cu privire la prezența sodiului în gazele provenite la topirea criolitei, compoziția gazelor anodice, consumul de cărbune anodic la celula de electroliză și suprapotențialul anodic în timpul electrolizei.

Problemei producției și recuperării fluorului i se dedică cele trei referate ale capitolului următor (cap. II).

Cele 12 referate cuprinse în următoarele două capitole (III și IV) tratează problemele de proiectare ale celulei de electroliză, aspectele economice ale dimensionării conductorilor de curent, metode noi de calcul al pierderilor de căldură și ale distribuției curentului în celula de electroliză, precum și elemente de noutate în alegerea tipului de anozi. Reține atenția faptul că în cinci referate se discută despre progresul pe care îl prezintă în momentul actual folosirea anozilor precopți în comparație cu celulele vechi.

Metodele de analiză sînt discutate în următoarele trei referate (cap. V.). Remarcăm în special o metodă interesantă, bazată pe folosirea izotopilor radioactivi pentru determinarea continuă a conținutului de alumină a celulei de electroliză.

Capitolele VII—VIII grupează 11 referate, care tratează despre tehnologia fabricării produselor carbonice pentru anozi și pentru catozi, folosite la electroliza aluminiului. Unele referate ating problemele materialelor folosite la fabricarea blocurilor de cărbune sau a masei anodice, altele discută tehnologiile folosite pentru fabricație. Un alt grup de referate tratează despre comportarea produselor carbonice în celula de electroliză : conductibilitate termică și electrică, reacțiile cărbunelui cu electrolitul topit, studiul pătrunderii electrolitului în blocurile de fund catodice.

Ultimul capitol (cap. IX) se referă la procedee și materiale noi de construcție folosite la fabricarea aluminiului, cum ar fi carburile și borurile de titan și zirconiu sau carbura de siliciu.

Despre metodele electrotermice pentru extragerea aluminiului şi a aliajelor sale din bauxite fără a trece prin faza de obţinere a aluminei, se tratează într-un referat special din acest ultim capitol.

Conţinutul ambelor volume cuprinzînd referatele simpozionului se caracterizează prin actualitatea problemelor tratate. Din majoritatea referatelor se poate desprinde nivelul ştiinţific şi tehnic la care se găseşte în prezent extracţia aluminiului din minereuri, în special din bauxite. Prezentarea discuţiilor ce au avut loc pe marginea referatelor este însă prea succintă pentru a se putea cunoaşte opinia participanţilor la simpozion şi aportul lor la problemele discutate. De asemenea referatele prezentate nu tratează problema tipurilor noi de celule de electroliză care în prezent constituie o temă mult discutată în literatura de specialitate.

Cu toate acestea, lucrarea prezintă un interes deosebit pentru specialişti, dat fiind că grupează la un loc un număr mare de lucrări, care discută la un nivel ridicat unele din problemele actuale ştiinţifice şi tehnice din domeniul metalurgiei extractive a aluminiului.

M. Fruchter

V. L. KLASSEN, *FLOTAŢIA CĂRBUNILOR*, Editura de Stat pentru tehnică minieră, Moscova, 1963, 379 p.

Lucrarea prof. Klassen *Flotaţia cărbunilor* a apărut într-un moment extrem de oportun cînd marile realizări practice obţinute în acest domeniu necesitau atît o sintetizare a celor mai noi şi progresive fluxuri, scheme, utilaje, reactivi etc., cît mai ales o fundamentare a principiilor lor.

În ultimii 10—15 ani flotaţia a fost utilizată pe scară din ce în ce mai mare, fiind una dintre cele mai eficace metode de preparare a fracţiilor mărunte (sub 0,5 mm) de cărbune.

După datele autorului, utilizarea flotaţiei ca metodă de preparare a cărbunilor mărunţi a depăşit capacitatea de 24 mil. t/an în U.R.S.S. şi de peste 100 mil. t/an în principalele ţări producătoare de cărbune (S.U.A., Belgia, R.F.G., Franţa, Anglia, Olanda). Legat de această situaţie şi în condiţiile actuale de dezvoltare a progresului tehnic, lucrarea prof. Klassen are o importanţă deosebită în clarificarea bazelor teoretice menite să susţină şi să ghideze atît realizările practice de pînă acum, cît mai ales să orienteze cercetările noi.

Ca volum, lucrarea conţine 379 pagini şi este divizată în 11 capitole.

Pentru întregire, autorul a introdus la începutul lucrării un capitol special cu privire la *Conţinutul şi structura cărbunilor ca obiect al flotaţiei*, iar la fîrşit două capitole privind *Automatizarea şi controlul procesului de flotaţie a cărbunilor* şi *Indici economici de preparare prin flotaţie a cărbunilor*.

În ceea ce priveşte partea de bază se apreciază că fiecare capitol este extrem de condensat ca urmare a prelucrării şi sintetizării unui bogat material bibliografic.

Unul din capitolele de bază *Mineralizarea bulelor de aer la flotaţia cărbunilor*, prezintă legile procesului de flotaţie.

După părerea autorului, posibilităţile de formare a complexului „mineral-bulă" pot fi:

— prin ciocnire (după concepţia clasică) şi

— prin apariţia la suprafaţa particulelor de cărbune a bulelor, ca urmare a saturării soluţiei (tulburelii) cu gaze solubile.

Fundamentarea celei de-a doua concepții, mai modernă și mai puțin tratată în lucrările de specialitate, este expusă în mod detaliat, dîndu-se o serie de relații matematice verificate de practica industrială.

Mult interes prezintă ecuația de calcul a numărului de bule apărute în unitatea de volum și în unitatea de timp precum și ecuația de stabilire a dimensiunii bulelor ce se formează la suprafața fazei solide.

Capitolul privind *Reactivii utilizați în flotația cărbunilor*, conține o clasificare originală și o descriere amănunțită pentru toți reactivii folosiți în acest scop. Merită, de asemenea, multă atenție părerea autorului cu privire la acțiunea reactivilor cu suprafața particulelor de cărbune. Aceste fenomene de suprafață sînt sugestiv prezentate într-un mare număr de tabele și grafice întocmite pe baza încercărilor experimentale.

Capitolul *Mașinile de flotație și aparatura agitatoare*, constituie un adevărat catalog de utilaje. După prezentarea mașinilor de flotație larg utilizate pe plan mondial, autorul subliniază tendințele actuale în acest domeniu.

Pentru aprecierea celor mai indicate mașini de flotație, autorul prezintă indicii tehnici și de consum pentru cele mai caracteristice tipuri.

Autorul scoate în evidență tipurile noi de mașini cum sînt : mașina de flotație cu vacuum — (utilizată la cîteva instalații din Anglia) și celula de flotație cu ejector utilizată în Dombas, U.R.S.S.). În amîndouă tipurile se presupune că formarea complexului „bulă-particulă minerală", are loc prin apariția bulelor la suprafața particulelor de cărbune.

În general, lucrarea are un pronunțat caracter științific și se adresează cadrelor cu pregătire superioară, fiind extrem de utilă cercetătorilor și specialiștilor din producție și institutele de proiectări precum și cadrelor didactice din învățămîntul superior.

M. Guran

* * * *Electric furnace steelmaking* (Fabricarea oțelului în cuptorul electric). Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York — London, 1963, 2 vol., 415 + 460 p.

Primul volum cuprinde date privind partea constructivă și de exploatare a cuptorului electric, iar în al doilea se pune accent în mod aproape exclusiv pe fundamentele teoretice ale elaborării oțelului în cuptorul electric. Autorii diferitelor capitole sînt personalități științifice binecunoscute în lumea specialiștilor (J. Chipman, prof. J. F. Elliot, Th. King ș.a.).

În capitoiele din volumul I, se descriu cuptoarele electrice din oțelării a subansamblelor mecanice constructive și a funcționării lor. De asemenea, se analizează aspectele mai importante în legătură cu materialele refractare folosite, precum și cîteva practici mai deosebite privind elaborarea oțelului și influența elementelor de aliere.

Volumul I tratează și despre practica topirii în cuptorui cu inducție, făcîndu-se o comparație economică între topirea cu arc și inducție.

În volumul al II-lea al lucrării, după o scurtă prezentare a legilor elementare privind electricitatea și circuitele electrice, se trece la chimia fizică a reacțiilor la temperaturi înalte.

Sînt prezentate principiile chimiei fizice necesare în studierea elaborării oțeiului, dîndu-se în același timp unele date termodinamice privind procesele pirometalurgice.

Se analizează influența elementelor de aliere din fierul lichid și se dezvoltă legea lui Raoult și Henry în legătură cu lămurirea unor aspecte ce privesc soluțiile lichide de fier. Se

acordă o deosebită atenţie unor reacţii din oţelul lichid (dezoxidarea, influenţa incluziunilor, reacţiile din baia lichidă la elaborarea de oţeluri aliate).

În continuare se studiază caracteristicile zgurelor metalurgice pe baza diagramelor de stare ale celor mai importanţi constituenţi, folosindu-se consideraţiile termodinamice legate de aceste sisteme.

Procesele metalurgice, în special în cazul cuptoarelor cu arc, sînt caracterizate printr-un consum mare de energie. În acest sens se analizează şi bilanţul energetic din aceste agregate.

În legătură cu cinetica proceselor metalurgice sînt analizate în mod succint reacţiile eterogene, difuzia în solide şi convecţia în fluide.

Considerăm că mai ales volumul al II-lea al acestei lucrări este mai important pentru cercetători, deoarece reuşeşte să prezinte la un înalt nivel problemele teoretice fundamentale legate de elaborarea oţelului în cuptoare electrice.

Apreciem că pentru specialiştii din metalurgie, studenţi, cadre didactice, cercetători şi ingineri care lucrează în mod nemijlocit la agregatele metalurgice şi mai ales la cele amintite, volumele recenzate prezintă un real folos.

M. Ispas

* * * *Metallurgy of advanced electronic materials* (Metalurgia celor mai noi materiale electronice). Editată de Geoffrey E. Brock, John Wiley & Sons, New York — London, 1963, 355 p.

Cartea include lucrările şi discuţiile prezentate la conferinţa despre cele mai noi materiale electronice care a avut loc la Philadelphia, 27—29 august, 1962. Conferinţa a fost organizată de Electronics Materials Committee of the Institute of Metal Division, The Metallurgical Society, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers.

Materialele electronice au căpătat o deosebită importanţă pentru ştiinţa şi tehnica modernă, aşa că nu mai este o noutate faptul că astăzi se vorbeşte despre metalurgia materialelor electronice, despre metalurgia semiconductoarelor şi a supraconductoarelor.

Lucrările conferinţei au fost grupate, după caracterul şi conţinutul lor, în trei capitole.

Primul, despre materialele supraconductoare, cuprinde 10 articole, care tratează în majoritatea lor despre prepararea şi proprietăţile supraconductorilor din sistemele Nb-Sn şi Nb-Zr. Aceste lucrări demonstrează nu numai progresul rapid al cercetărilor şi tehnicii din domeniul supraconductoarelor, ci şi interesul mereu crescînd pentru astfel de probleme, ilustrat de numărul lucrărilor prezentate (mai ales dacă se ţine seama şi de faptul că în februarie 1962 a mai avut loc o conferinţă despre supraconductori, organizată de către Electronics Materials Comittee la congresul anual AIME de la New York, lucrările acesteia fiind publicate într-o culegere intitulată *Supraconductorii şi* care a fost recenzată în „Studii şi cercetări de metalurgie", nr. 4. 1963).

Capitolul al doilea al cărţii prezent recenzate cuprinde 9 articole dedicate semiconductorilor, în special problemelor celor mai noi, cum sînt creşterea epitaxială, depunerea de filme sau depozite de siliciu pe un substrat, impurificarea controlată în stare de vapori.

Ultimul capitol se preocupă de problemele materialelor pentru „maserele" optice, articolul lui L. G. Van Uitert fiind o sinteză în acest sens.

Cartea, prin conţinutul său, se impune în atenţia cercetătorilor metalurgi şi fizicieni angrenaţi în probleme de semiconductori şi supraconductori, asigurîndu-le o documentare utilă.

St. Zămîrcă

* * * *The Art and Science of Growing Crystals* (Arta și știința creșterii cristalelor). Editor J. J. Gliman. John Wiley & Sons, New York — London, 1963, 493 p.

Cartea cuprinde o expunere sintetică a cunoștințelor asupra tehnicii creșterii cristalelor și bazelor teoretice ale acestei tehnici în lumina datelor existente la începutul anului 1963.

Se tratează aspectele problemelor de creșterea cristalelor prin sublimare, prin precipitare din lichide, prin solidificarea topiturilor și prin recristalizare. Pentru fiecare din aceste domenii sînt expuse cunoștințele teoretice generale și cele privind tehnica creșterii cristalelor substanțelor sau grupurilor de substanțe interesante pentru considerente practice sau teoretice.

Prezentarea fiecărui subcapitol este făcută de una sau mai multe personalități binecunoscute prin cercetările lor în acel domeniu.

La fiecare subcapitol este dată o amplă bibliografie. Figurile de interes teoretic și cele privind tehnica creșterii diferitelor cristale sînt numeroase și concludente.

Sînt expuse cunoștințele privind creșterea cristalelor de metale, elemente și compuși semiconductori, metalici, sulfuri, săruri, complecși moleculari și substanțe organice.

Alături de metodele de creștere a cristalelor sînt uneori prezentate cele de purificare înaintată și cele de preparare a unor compuși.

Descrierile de aparatură, inclusiv metode noi de încălzire (torțe cu plasmă, imagini de arc, bombardament electronic etc.), constituie o parte substanțială din lucrare.

Partea privitoare la creșterea cristalelor din stare de vapori cuprinde o expunere teoretică, făcută de N. Cabrera și R. V. Coleman. Se tratează problema structurii suprafeței cristalelor în legătură cu energia și stabilitatea acesteia, cu defectele și mobilitatea lor, cu structura treptelor monomoleculare, cu nuclearea superficială și cu dislocațiile în șurub ca surse de trepte.

Se expune apoi cinetica creșterii cristalelor cu toate aspectele ei.

Subcapitolul de creștere, din stare de vapori, a cristalelor metalice, scris de S. S. Brenner, tratează creșterea prin condensare, creșterea epitaxială și creșterea prin reducerea halogenurilor.

Se dau date mai amănunțite în legătură cu Cd, Zn, Mg, K, Ag, Cu, Fe, Ni, Co, W și Zr.

Creșterea compușilor organici prin sublimare este prezentată de R. S. Bradley. Se dau detalii privind benzenul, tetrabromura de carbon și hexametilentetraamina.

Creșterea cristalelor de sulfuri din vapori este tratată de D. C. Reynolds. Se dau detalii pentru Cd, S, Zn și Si.

Este examinată și creșterea cristalelor grupului II—VI (Zn—Se Zn—Fe, Cd—Se Pb—Se) și grupului III—V (Ga—As, In—P, Ga—P și In—As).

Creșterea cristalelor de siliciu din stare de vapori este tratată de R. Glang și E. S. Wajda.

Creșterea cristalelor de carbură de siliciu din stare de vapori e amplu tratată de J. R. O'Connor.

Formarea gheții din stare de vapori este prezentată de B. J. Mason și aduce date care indică probleme de ordin mai general în legătură, de exemplu, cu habitusul cristalelor în raport cu temperatura.

Teoria creșterii prin precipitare din stare lichidă este expusă pentru creșterea din soluție de G. T. Kohman, iar pentru creșterea din complexe moleculare de R. O. Grisdale, aceasta din urmă cu privire specială la feriți.

Creșterea din lichide a cristalelor de elemente chimice este tratată de R. H. Wentorf Jr. și se referă la S, Sn cenușiu, Fe în particule fine magnetice, B, P negru și diamant.

Creșterea din soluții a sărurilor ionice, tratată de H. Egli și L. R. Johnson, cuprinde metodele aplicabile la diferite săruri cu accentul asupra $NH_4H_2PO_4$ și cu detalii de lucru.

Halogenurile de argint fac obiectul unui examen amănunțit (C. Berry, W. West, F. Moser).

Creșterea hidrotermală pentru cuarț, $\alpha-Al_2O_3$, Fe_3O_4, $NiFe_2O_4$ $AlPO_4$, $AlAsPO_4$, ZnO, ZnS, $Y_3Fe_5O_{12}$, $Y_3Ga_5O_{12}$, CdS, PbS, CdO, PbO și turmalină este ilustrată cu detalii de aparatură și tehnică de lucru, expunerea fiind făcută de A. A. Ballman și R. A. Laudise.

Creșterea din săruri topite ca solvenți este tratată de R. A. Laudise și cuprinde date deosebit de interesante generale și cu referire la titanatul de bariu și grenații magnetice de itriu.

Creșterea cristalelor prin solidificarea topiturilor este prezentată amplu și sub toate aspectele din punct de vedere teoretic de W. A. Tiller.

Creșterea cristalelor elementelor cu punct coborît de topire, redată de A. J. Goss, se referă și la purificarea pentru : Al, Sb, As, Bi, Cd, Cu, Ga, Ge, Au, In, Pb, Li, Mg, Hg, K, Se, Ag, Na, Te, Tl Sn și Zn.

Creșterea cristalelor elementelor cu puncte ridicate de topire, prezentată de H. W. Schadler, cuprinde și purificarea acestor elemente. Sînt expuse în general metodele cu trimiteri pentru fiecare element la lucrările originale.

Compușii semiconductori fac obiectul unei expuneri (W. D. Lawson și S. Nielsen) referindu-se la creuzete, purificare, prepararea compușilor, metodele de creșterea cristalelor și controlul stoechiometriei.

Pentru grupul compușilor III—V, L. R. Weisberg dă interesante detalii de aparatură tehnică de lucru și bibliografie.

Descrierea metodei Verneuil pentru creșterea monocristalelor prin adăugarea materialului în pulbere este făcută de W. H. Bauer și W. G. Field, cu detalii mai ales asupra metodelor de încălzire (torțe cu plasmă și imagini de arc).

Principiile recristalizării sînt prezentate în totalitatea lor de W. G. Burgers.

Creșterea de cristale mari prin recristalizare este tratată de K. T. Aust din punct de vedere teoretic și cu privire la Al, Cu, Fe, Mo, Nb, Ta, Tl, Th, Ti, W, Zr și la unele aliaje și materiale ceramice.

Cartea este de un interes deosebit pentru toți cei care se ocupă de probleme de metalurgie fizică, cristalografie și semiconductori. Ea constituie un punct de plecare pentru cercetări în aceste domenii.

O. Bolgiu

Recovery and Recristalisation of Metals. (Restaurarea și recristalizarea metalelor.) Edited by L. Himmel — Interscience Publishers — a division of John Wiley & Sons, London, New York, 1963, 389 p.

Lucrarea cuprinde memoriile prezentate la o Conferință referitoare la „Restaurarea și recristalizarea metalelor", ținută la New York în 1962 sub auspiciile Comitetului de metalurgie fizică a Societății metalurgice din Institutul american al inginerilor de mine, metalurgie și petrol „American Institute of Mining, Metalurgical, and Petroleum Engineers."

Necesitatea conferinței a fost determinată de o importantă dezvoltare a cercetărilor în acest domeniu atît în ceea ce privește cunoștințele fundamentale legate de natura și interacțiunile defectelor în materialele solide cît și de tehnicele experimentale noi indicate pentru studiul proceselor ce au loc în materialele metalice ecruisate supuse recoacerii.

Lucrarea cuprinde opt referate, primele patru avînd ca obiect o prezentare critică a unor teme fundamentale, iar ultimele descrierea unor tehnici experimentale noi aplicate restaurării și recristalizării anumitor metale, aluminiu, fier etc.

În ordinea prezentării au fost tratate următoarele teme :

Defecte punctiforme în metale cubice cu fețe centrate, deformate, de R. W. Ballufi, J. S. Koehler și R. O. Simmons.

Scopul principal al expunerii este trecerea în revistă a cunoștințelor actuale referitoare la natura defectelor punctiforme existente într-un metal deformat, mecanismul de producere al acestor defecte și modul în care sînt eliminate prin recoacere. Datele sînt obținute prin calcule teoretice și prin experimentări.

Variații în energia internă legate de restaurare și recristalizare, de L. M. Clarebrough, M. E. Hargreaves, și M. H. Morette.

Sînt prezentate rezultatele experimentale asupra energiei înmagazinate în metalele deformate plastic și energiei eliberate în cursul recristalizării, urmărindu-se variația proprietăților fizice care rezultă printr-o importantă reducere a densității dislocațiilor.

Sînt indicate sumar tehnicele experimentale și este discutat rolul acestor procese precum și diverse anomalii.

Migrarea limitei de grăunte de K. T. Auat și J. W. Rutter.

Sînt sintetizate progresele recente în studiul mișcării limitei de grăunte în metale activate termic.

Asupra teoriei mișcării limitei de grăunte de Kurt Lucke și Hein — Peter Stuwe.

După o prezentare critică a teoriilor care explică mobilitatea limitei de grăunte, sînt prezentate aspectele fundamentale ale unei teorii noi referitoare la influența atomilor dizolvați asupra limitei de grăunte — considerîndu-se posibilitatea unor concentrații mari de atomi dizolvați la limite și difuziunea atomilor dizolvați în cîmpul potențial al limitei de grăunte.

Influența restaurării asupra recristalizării aluminiului de R. A. Vandermeer și Paul Gordin.

Spectrele de eliberare a energiei înmagazinate arată că există două stadii ale restaurării în recoacerea aluminiului ; se discută mecanismele posibile.

Recristalizarea și creșterea de grăunte a aluminiului de S. Weissmann și N. Rosakawa.

Se studiază structura de dislocații a aluminiului pur deformat și procesul de recristalizare prin microscopie electronică prin transmisie și difracția razelor X.

Comportarea la recocerea fierului foarte pur, de Jean Talbot.

Comportarea la recoacere a fost cercetată într-o gamă largă de condiții utilizînd microscopia electronică și optică prin transmisie și difracția razelor X ca și prin determinări de proprietăți mecanice. Nu s-a observat recristalizare în fierul pus la deformări mici de pînă la 25 % ; în aceste condiții are loc ușor poligonizarea la recoacere. Poligonizarea este întîrziată de prezența impurităților, mai ales a carbonului.

Recoacerea cristalelor unice de fier-siliciu, de Haun Hu.

Sînt studiate efectele recristalizării în cristale mici de ferită cu siliciu laminate după două orientări cristalografice diferite. Diferențele de comportare sînt explicate prin propunerea unui model de coalescență de subgrăunte.

Printre noile tehnici experimentale prezentate în lucrări, microscopia electronică prin transmisie împreună cu difracţia în arii în alese s-au dovedit extrem de valoroase în punerea în evidenţă a unor detalii încă nedescoperite ale structurilor deformate şi a rearanjării dislocaţiilor în cursul recoacerii ca şi asupra originii creşterii şi orientării grăunţilor recristalizaţi din materialele ecruisate.

Lucrările sînt însoţite de discuţii scrise care aduc o contribuţie substanţială în abordarea acestor probleme actuale şi încă insuficient clarificate.

Georgeta Dan

E. V. KLEBER and B. LOWE, *The Technology of Scandium, Yttrium and the Rare Earth Metals* (Tehnologia scandiului, itriului şi metalelor din pămînturile rare). Pergamon Press, Oxford, 1963, 205 p.

Metalurgia contemporană se extinde necontenit prin atragerea în circuitul de cercetare şi producţie a noi metale şi aliaje, considerate pînă de curînd drept metale rare.

Cartea de faţă este consacrată tocmai problemelor metalurgiei metalelor din pămînturile rare, denumite uneori „lantanide" şi care formează un număr de 14 elemente (cu număr atomic de la 57 la 71). Autorii adaugă în plus scandiul (număr atomic 21) şi itriul (număr atomic 39) ca elemente strîns înrudite din punct de vedere fizico-chimic şi mineralogic. Deşi considerate încă drept metale rare din cauza gradului lor de dispersie, totuşi la o analiză mai amănunţită s-a stabilit că multe dintre aceste elemente sînt mai răspîndite în litosferă decît unele metale industriale, ca, de exemplu, staniul, mercurul, cadmiul, bismutul şi mai ales decît argintul, aurul şi platina.

Cuprinsul cărţii este împărţit în patru capitole, precedate de o scurtă introducere. La început se expun problemele chimico-metalurgice specifice „pămînturilor rare". Se arată principalele materii prime minerale, combinaţiile lor şi se insistă asupra metodelor de separare şi de analiză.

Procedeele de extragere, separare şi rafinare ale elementelor din pămînturile rare (cap. 3) sînt tratate destul de succint ; în schimb sînt indicate numeroase date referitoare la proprietăţile lor fizice, chimice şi mecanice. Aflăm astfel multe indicaţii interesante cu privire la transformările alotropice ale ceriului, anomaliile rezistivităţii electrice, supraconductibilitatea lantanului, feromagnetismul gadoliniului, stabilitatea chimică şi reactivii specifici de atac metalografic.

Cea mai dezvoltată parte a lucrării (cap. 4) este consacrată sistemelor de aliaje pe baza metalelor din pămînturile rare. Sînt reproduse şi analizate circa 102 diagrame binare, studiate intensiv pînă în anul redactării cărţii. Însă despre sistemele de aliaje ternare nu se dau decît indicaţii sumare şi nici o diagramă, probabil din lipsa datelor cunoscute.

Ultimul capitol (cap. 5) se referă la introducerea metalelor din pămînturile rare ca elemente de adaos în aliajele uzuale, în special în fontele cu grafit nodular (ceriu), în oţeluri, aliaje de magneziu, aluminiu, titan şi aliaje refractare.

Cartea reprezintă o monografie bine documentată, însoţită de 939 de referinţe bibliografice şi de un index pe subiecte, care înlesneşte aprofundarea problemelor de interes pentru cititor. Ea se adresează metalurgiştilor specializaţi în domeniul metalelor rare şi aplicaţiilor lor, ca domeniu de mare interes pentru ştiinţa şi tehnica contemporană.

M. Protopopescu

RICHARD J. WEISS, *Solid State Physics for Metallurgist* (Fizica corpului solid pentru metalurgi) Pergamon Press, 1963.

În „International series of monographs on Metal Physics and Physical Metallurgy" a apărut în 1963 prin editura „Pergamon Press" lucrarea „Solid State Physics for Metallurgist" de Richard J. Weiss.

Scopul acestei cărți este de a prezenta metalurgiștilor cunoștințele din domeniul fizicii corpului solid, cunoștințe necesare înțelegerii naturii proprietăților materialelor metalice.

Prima parte a cărții are un caracter teoretic conținînd o expunere succintă a principalelor noțiuni privind atomul, molecula, nucleul și corpul solid. Partea a doua a cărții conține expunerea pe larg a principalelor metode experimentale folosite în studiul corpului solid și legat direct de aceasta concluziile ce rezultă din experiment cu privire la structura și comportarea corpului solid. Sînt detaliat descrise metodele bazate pe difracția razelor X și a fasciculelor de electroni sau de neutroni, spectroscopia solidului, metodele bazate pe proprietățile de transport, cele bazate pe rezonanța magnetică etc., precum și informațiile asupra structurii corpului solid obținute pe baza acestor experiențe.

Rezultă în acest fel că autorul a urmărit să introducă noțiunile de fizică a corpului solid pe cale experimentală. Autorul a reușit în intenția sa și ca urmare ne găsim în fața unei cărți care prezintă avantajul că probleme complicate de fizică a solidului sînt prezentate pe o cale mai adecvată pregătirii studenților și inginerilor metalurgiști.

Avînd în vedere că în zilele noastre de dezvoltare impetuoasă a științei și tehnicii, cunoașterea din ce în ce mai profundă a naturii intime a proprietăților metalelor a devenit o necesitate atît pentru cercetător cît și pentru inginerul din producție — care este zilnic confruntat cu probleme ca alegerea sau obținerea de materiale care să corespundă în condiții de lucru din cele mai diferite — apariția acestei cărți este deosebit de utilă.

N. Geru

D.C. DRUCKER and J.J.BILMAN, *Fracture of solides* (Ruperea corpurilor solide). John Wiley & Sons, New York — London, 1963, 708 p.

Al 20-lea volum din seria publicațiilor AIME este dedicat „ruperii corpurilor solide" și cuprinde materialele conferinței internaționale organizată de Institute of Metals Division, American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, la Maple Walley, Washington, 21—24 august, 1962.

Lucrările conferinței, după caracterul conținutului lor, au fost grupate în patru capitole, intitulate astfel: „*Aspectul mecanic al ruperii, Fenomene microstructurale, Mecanismul ruperii corpurilor solide văzut prin prisma teoriei atomice* și *Efectele mediului înconjurător.*

Fiecare capitol începe cu un articol de sinteză (cu același titlu ca și capitolul respectiv) în care autorii articolelor reușesc, printr-o expunere clară și concisă, să-l pună în temă pe cititorul de specialitate cu problemele cele mai importante din domeniul corespunzător.

Urmează apoi articole pe teme de specialitate, unele avînd un caracter teoretic, altele experimental.

Capitolul întîi cuprinde 7 articole, al doilea tot 7, al treilea 6 şi ultimul 4 articole, exceptînd pe cele de sinteză.

O deosebită importanţă este acordată problemelor legate de fenomenul de oboseală la metale şi aliaje, dovadă fiind amplele articole consacrate acestora în fiecare capitol : *Despre plasticitatea creşterii fisurilor la oboseală* (F. A. Mc. Clintock), *Formarea şi creşterea fisurilor la oboseală* (D. H. Avery şi V. A. Backofen), *Maclarea şi apariţia fisurilor în metalele care cristalizează în sistemul cubic cu volum central* (D. Hull). *Influenţa oxidării şi a dislocaţiilor asupra formării fisurilor la oboseală* (F. E. Fujita).

În multe lucrări se fac interpretări cu totul noi ale teoriilor existente bazate pe rezultatele cercetărilor personale ale autorilor, altele confirmă concluziile unor cercetări anterioare.

În general, materialele publicate în acest volum contribuie la continua dezvoltare a cunoştinţelor noastre despre o problemă foarte importantă cum este ruperea metalelor şi aliajelor, datorită fenomenelor de oboseală şi fragilitate.

Fiecare articol conţine material grafic suficient pentru înţelegerea şi urmărirea problemelor expuse, de asemenea indicaţii bibliografice numeroase.

Cartea recenzată se recomandă cercetătorilor şi inginerilor care efectuează studii cu o tematică legată de ruperea metalelor, celor care se preocupă de obţinerea unor aliaje cu proprietăţi mecanice remarcabile, respectiv de construcţii de aparate şi utilaje în care intervin probleme de oboseală şi fragilizare.

Şt. Zămîrcă

Prof. Dr. MANFRED BECKERT, *Handbuch der metallographischen Äfzverfahren* (Metodele metalografice de punere în evidenţă a structurii metalelor), Leipzig, 1962, 379 p., 106 fig.,88 tabele.

Cartea recenzată dă o privire de ansamblu asupra bazelor generale şi speciale ale metodelor de punere în evidenţă a structurii metalelor. Sînt tratate toate metodele de atac folosite în practica metalografică, insistîndu-se pentru fiecare atac în parte şi asupra fenomenelor chimice care au loc.

Ceea ce prezintă noul şi esenţialul în această carte este faptul că pe lîngă procedeele chimice deja cunoscute se iau în considerare metodele moderne şi atacuri speciale.

Autorii nu se rezumă la descrierea procedeului, ci subliniază avantajele şi dezavantajele pe care acesta le prezintă faţă de alte metode.

Valoarea deosebită a acestei cărţi constă în numeroase tabele privind diferite metode de atac.

Pentru fiecare metal sau aliaj în parte se indică atacul cel mai potrivit, arătîndu-se totodată folosirea adecvată a acestuia.

Sînt date de asemenea indicaţii privind justa interpretare a structurii, însoţite de un mare număr de micrografii, în parte în culori.

Cartea este împărţită în 23 de capitole.

Primele patru capitole tratează despre metodele de atac în general, condiţiile de atac şi procesele chimice care au loc în timpul atacului.

În celelalte capitole sînt descrise metodele de atac pentru punerea în evidență a microstructurii, macrostructurii, structurii primare și limitei grăunților atît la aliaje feroase, cît și la metalele și aliajele neferoase.

Datorită fundamentărilor științifice exacte, prezentate într-o strînsă legătură cu practica metalografică, cartea este folositoare cercetătorilor în domeniul metalurgiei fizice și ca material didactic pentru studenți.

Lucrarea este de asemenea foarte folositoare laboratoarelor de metalografie din uzine.

E. Nicoloiu

JOHN B. GOODENOUGH, *Magnetism and chemical bond* (Magnetismul și legătura chimică). John Wiley & Sons, New York — London, 1963, 393 p.

În ultimii 15 ani, problemele privind originea momentelor atomice, a proprietăților magnetice, precum și corelația dintre acestea și structura și caracterul legăturii din corpurile solide au fost studiate intens, în special pentru elementele de tranziție, compușii derivați și aliajele lor.

Dr. Goodenough, autorul prezentei cărți, este un cercetător experimentat în acest domeniu, lucrările sale fiind apreciate pentru aportul adus la elucidarea problemelor arătate.

În lucrarea recenzată sînt folosite concepțiile fizice cele mai actuale, introduse în funcție de problemele tratate, fără a li se da însă o amploare teoretică deosebită, astfel că, pentru un chimist sau metalurg cu o intuiție fizică formată, materialul prezentat este accesibil.

Lucrarea este alcătuită din trei capitole mari: I. *Descrierea electronilor exteriori*; II. *Timpurile de ordonare magnetică*; III. *Momentele atomice și ieterreacția lor.*

Fiecare capitol conține trei sau patru subtitluri, care, la rîndul lor, sînt constituite din numeroase puncte, alcătuire impusă de natura problemelor care trebuiau atinse și de necesitatea introducerii conceptelor fizice respective.

În primul capitol, după o scurtă prezentare a originii momentelor atomice și a susceptibilității magnetice pentru atomii liberi, sînt tratate problemele pentru cazul moleculelor și al corpurilor solide, al electronilor colectivizați, ceea ce permite înțelegerea legăturii dintre magnetism și legătura chimică.

Următorul capitol este dedicat tipurilor de ordonare magnetică: feromagnetism, antiferomagnetism, ferimagnetism și feromagnetism parazitar, fiecare din aceste tipuri fiind analizat sub aspectele sale esențiale.

Ultimul capitol, despre momentele atomice și interreacția lor, este cel mai dezvoltat și cuprinde o amplă descriere a proprietăților magnetice ale izolatorilor și semiconductorilor, a compușilor ionici cu conductibilitate metalică, a metalelor și aliajelor, proprietăți care sînt strîns legate de structura intimă a acestor materiale, de structura lor cristalină.

Cartea cuprinde 23 de tabele, 89 de figuri și 722 de referințe bibliografice.

Prin tematica și conținutul său, lucrarea lui J. B. Goodenough vine în ajutorul cercetătorilor chimiști și metalurgi, la cristalizarea unor concepții teoretice fundamentale într-un domeniu cu un potențial tehnologic extraordinar, cum este acela al creării materialelor magnetice.

Șt. Zămîrcă

* * * *Electronic structure and alloy chemistry of the transition elements* (Structura electronică și chimia alierii elementelor de tranziție). Editată de Paul A. Beck, John Wiley & Sons, New York — London, 1962, 251 p.

Bazată pe lucrările Simpozionului ținut la New York la 22 februarie 1962, cartea *Electronic structure and alloy chemistry of the transition elements* caută să realizeze o sinteză a cunoștințelor din domeniul cuprins în titlu, folosind o serie de lucrări, puțin numeroase, dar semnificative din punct de vedere al subiectului tratat și cuprinzătoare din punctul de vedere al conținutului.

Unitatea cărții este asigurată de tratarea proprietăților metalelor de tranziție, ale aliajelor lor și fazelor intermediare prin prisma structurii electronice.

Împărțirea cărții în două mari capitole: „Electronic structure" și „Alloy chemistry", deosebite din punctul de vedere al conținutului lor, nu aduce modificări esențiale în modul unitar de tratare al problemelor.

„Alloy chemistry" reprezintă în fond o tratare detaliată, s-ar putea spune completă, a fazelor intermediare din sistemele cu metale de tranziție din punctul de vedere al clasificării lor, al factorilor care determină relativa lor stabilitate și al relațiilor existente între structura lor cu caracterul și distribuția legăturilor dintre atomi. Este subliniat rolul important pe care-l joacă factorul electronic, împreună cu factorul geometric și factorul electrochimic în explicareal regularității pe care o implică apariția fazelor intermediare.

Materialul rezervat primului capitol al cărții este constituit din cercetări teoretice și experimentale de mare importanță pentru explicarea structurii electronice a metalelor de tranziție. Astfel, lucrările asupra căldurii specifice la temperaturi joase sau asupra proprietăților magnetice intrinseci a metalelor de tranziție și a aliajelor lor, precum și lucrarea asupra configurației electronice magnetice a fierului, aduc contribuții noi în acest domeniu.

Lucrările cu caracter de cercetare, împreună cu lucrările cu caracter de sinteză din ambele capitole, reușesc să prezinte cititorului progresele obținute în domeniul cunoașterii structurii electronice a metalelor de tranziție, o serie de date asupra proprietăților metalelor de tranziție, precum și un material dezvoltat asupra structurii fazelor intermediare cu elemente de tranziție.

N. Petrescu

* * * *Modern electroplating* (Stadiul actual al galvanizării). Ed. 2. Editată de Frederick A. Lowenheim, John Wiley & Sons, New York, 1963, 770 p.

Sînt din ce în ce mai frecvente publicațiile care conțin nu numai lucrările unor simpozioane, ci articole de sinteză cu caracter informativ documentar, scrise de către specialiști în domenii limitate ale unei științe tehnice. Astfel de lucrări își au utilitatea lor, unanim recunoscută de ceilalți lucrători științifici, ingineri, tehnicieni, preocupați de probleme asemănătoare.

Cartea recenzată este de acest gen și cuprinde un număr de 34 de articole, dedicate aspectelor chimice și metalurgice esențiale ale galvanizării, ele fiind grupate în patru capitole.

Primul capitol cuprinde două articole de sinteză privind principiile electrochimice fundamentale şi aspectele metalurgice ale galvanizării.

Următorul include 20 de articole despre depunerile galvanice de metale curate ca, aluminiu, cadmiu, crom, cobalt, cupru etc.

Capitolul al treilea este alcătuit din patru articole, care tratează despre depunerile galvanice de aliaje metalice : alamă, bronzuri şi alte aliaje de staniu, precum şi aliaje diverse.

Ultimul capitol grupează 13 articole, consacrate unor aspecte interesante ale galvanizării : metodele de control ale băilor şi metodele de încercare ale depunerilor galvanice, curăţarea prealabilă a pieselor, depuneri galvanice pe aluminiu, magneziu, şi pe alte metale şi aliaje metalice, anodizarea, acoperiri electoforetice etc.

Articolele se remarcă prin ţinuta lor ştiinţifică corectă, fără a se amplifica aspectul teoretic al problemelor tratate. În general, ele au un caracter descriptiv, de informare asupra stadiului actual al galvanizării, în special sub aspectele chimic şi metalurgic.

Iată un exemplu de conţinut al unui articol : articolul 5, „Cromarea" de George Duppernell, începe cu un scurt istoric al cromării, urmează principiile cromării, aspectele teoretice, funcţiile constituenţilor băii, condiţiile de lucru, problemele de menţinere a băilor în stare optimă de funcţionare şi controlul constituenţilor chimici ai băilor, băi cu autoreglare. În continuare sînt tratate alte aspecte ca : materiale pentru anozi şi construcţia băilor, igiena muncii, cromarea obiectelor mici, pregătirea materialelor metalice înainte de cromare (degresare, decapare), tratamente aplicate după cromare (pasivare) ; încercarea depunerilor galvanice (rezistenţa la coroziune, porozitatea şi fisurarea.

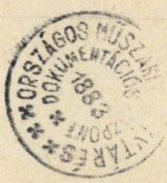
Interesante sînt şi problemele privind structura depozitelor, proprietăţile fizice şi chimice, cromarea dură, cromarea poroasă şi alte tipuri de cromare.

Prin bogatele referinţe bibliografice, articolele constituie un excelent material documentar. Cîteva exemple : articolul 5, despre cromare, cuprinde 348 de referinţe bibliografice ; articolul 12, despre nichelare, 211 referinţe bibliografice etc.

Problemele pur mecanice şi tehnice ale tehnologiilor de galvanizare nu sînt tratate în această carte (polizarea, construcţia băilor, instalaţii electrice).

Consider lucrarea ca deosebit de utilă cercetătorilor şi inginerilor angrenaţi în probleme de galvanizare în special sub raportul informativ-documentar, totodată fiind accesibilă şi tehnicienilor din atelierele galvanice interesaţi în continua îmbunătăţire a calităţii produselor, în realizarea de noi inovaţii şi raţionalizări.

Şt. Zămîrcă



Revista „Studii şi cercetări de metalurgie" publică rezultate originale ale cercetărilor din domeniul metalurgiei sub formă de articole, comunicări sau note. Revista mai cuprinde şi rubricile: referate, discuţii, recenzii, informaţii şi altele. Temele abordate constituie cele mai recente realizări ştiinţifice şi tehnice.

RECOMANDĂRI PENTRU AUTOR:

1. Structura lucrării:

a) *Introducerea* va situa lucrarea pe fondul cunoştinţelor actuale, va desemna obiectivele şi indica metodele utilizate;

b) *Tratarea* (despărţită pe subcapitole, numerotată după clasificarea zecimală), va preciza premisele, ipotezele, simplificările adoptate şi va discuta rezultatele, erorile, posibilităţile şi comoditatea aplicării, deducerilor matematice;

c) *Concluziile* vor sintetiza rezultatele obţinute, limita lor de valabilitate şi aplicaţiile posibile;

d) *Bibliografia* după standardele în vigoare;

2. Forma lucrării:

a) Lucrările se predau în 4 exemplare dactilografiate la 2 rînduri (2000 semne de pagină), inclusiv exemplarul original fără corecturi, intervenţii.

b) Figurile pe calc un exemplar, pe hîrtie ozalid 2 exemplare;

c) La începutul lucrării se trece clasificarea zecimală internaţională;

d) Volumul lucrării circa 15 pagini.

Se primesc numai lucrări originale.

★

Manuscrisele se trimit Comitetului de redacţie: Bucureşti, Cal. Victoriei nr. 125.

LUCRĂRI APĂRUTE ÎN EDITURA ACADEMIEI R.P.R.

TRAIAN SĂLĂGEAN, **Fenomene fizice şi metalurgice la sudarea cu arcul electric a oţelurilor**, 219 p. 12,10 lei.

VASILE MARCU, **Metalizarea prin pulverizare**, 340 p., 21 lei.

SUZANA GÎDEA, MARIUS PROTOPOPESCU, DOLPHI DRIMER, **Metalurgia fizică a semiconductorilor**, 501 p. + 3 pl., 31 lei.

T. OROVEANU, **Scurgerea fluidelor prin medii poroase neomogene**, 329 p., 16,30 lei.

A. CĂLUŞARU, **Depunerea electrolitică a metalelor în formă dispersă**, 320 p. + 3 pl., 21,40 lei.

V. VISARION, **Elemente pentru calculul plăcilor curbe subţiri elastice**, 386 p., 16,80 lei.

* * * **Tehnica nucleară în sprijinul producţiei**, 253 p. + 1 pl., 14,30 lei.

N. TIPEI, V. N. CONSTANTINESCU, AL. NICA şi O. BIŢĂ, **Lagăre cu alunecare (calcul, proiectare, ungere)**, 436 p., 23,70 lei.

P. P. TEODORESCU, **Probleme plane în teoria elasticităţii**, 996 p. + 6 pl., 42,80 lei.

E. ZAHARESCU, **Contribuţii la studiul capacităţii portante a fundaţiilor**, 200 p. + 4 pl., 16,40 lei.

M. ŞOARE, **Application des équations aux differences finies au calcul des coques**, 460 p., 33,30 lei.

C. PENESCU, **Automatica şi telemecanica sistemelor energetice**, vol. III, 417 p. + 9 pl., 30,20 lei.

GR. C. MOISIL, **Circuite cu tranzistori**, vol. I, 142 p., 8,25 lei; vol. II, 156 p., 8,55 lei.

ST. CERC. METALURG. | TOM. 9 Nr. 2 P. 101—416 BUCUREŞTI 1964

I. P. „Informaţia" — c. 3138 | 43 834 | **Lei 18.**